

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
6518

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

JEAN FRANÇOIS GOUYET

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

États propres du spin, méthodes diagrammatiques et
traitement par perturbation des systèmes polyélectroniques

Soutenue le 29 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

Président: M. R. DAUDEL

Examineurs: MM. G. BERTHIER

R. LEFEBVRE

F. TEISSIER du CROS

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
6518

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

JEAN FRANÇOIS GOUYET

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

**États propres du spin, méthodes diagrammatiques et
traitement par perturbation des systèmes polyélectroniques**

Soutenue le 29 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

Président: M. R. DAUDEL

Examineurs: MM. G. BERTHIER

R. LEFEBVRE

F. TEISSIER du CROS



Ce travail a été effectué entre 1967 et 1971 dans le Groupe de Physique Moléculaire du Laboratoire d'Optique et Physique Moléculaire de l'Ecole Polytechnique où Monsieur le Professeur Jean VIGNAL m'avait accueilli.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur François TEISSIER du CROS qui a été mon directeur de recherche, pour les nombreuses et intéressantes discussions que nous avons eues et pour le constant soutien qu'il m'a prodigué.

Je prie Messieurs les Professeurs Raymond DAUDEL et Gaston BERTHIER qui ont bien voulu juger ce travail d'accepter l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissants.

Que Monsieur le Professeur Roland LEFEBVRE, mon parrain au CNRS, trouve ici tous mes remerciements pour le soutien qu'il m'a apporté, ainsi que pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

Ma reconnaissance va également aux chercheurs du Groupe de Physique Théorique de l'Ecole avec qui j'ai eu de nombreux entretiens ainsi qu'à François BAYEN, Michel BOITEUX, Yves GUISSANI, Françoise GOYCHMAN qui a participé à l'un des articles et Bernard LEVY.

J'aimerais aussi remercier tous mes camarades du Groupe de Physique Moléculaire qui ont bien voulu m'aider dans ce travail et tout particulièrement Raymond ASTIER, Françoise GUERIN et Yves MEYER.

Je suis reconnaissant au Secrétariat du Laboratoire d'Optique et Physique Moléculaire de s'être occupé de la frappe des articles et du mémoire avec compétence et célérité.

TABLE des MATIERES

AVANT-PROPOS

Page

A. RAPPELS CONCERNANT LES METHODES DIAGRAMMATIQUES

1

A.1. INTRODUCTION

I. Qu'est-ce qu'une méthode diagrammatique ?

1

II. Condition d'application d'une méthode
diagrammatique

2

III. Représentation diagrammatique des parti-
cules et des quasi-particules.....

2

A.2. REPRESENTATION GRAPHIQUE DU PROBLEME à n-CORPS EN PHYSIQUE MOLECULAIRE

6

I. Construction graphique des états de H^G ...

6

a) Graphes des kets ou états initiaux....

6

b) Graphes des bras ou états finaux.....

7

c) Norme d'un état.....

8

II. Niveau de FERMI.....

8

III. Représentation graphique des états en ter-
me de trous et particules

9

IV. Calcul de l'énergie des états.....

10

V. Effet d'un potentiel ou d'une interaction

12

a) Action d'un potentiel monoélectronique

12

a') Représentation diagrammatique.....

13

b) Action d'un potentiel biélectronique

16

b') Représentation diagrammatique.....

16

	Page
VI. Règles de signe.....	17
a) Croisement de ligne de propagation.....	17
b) Signes associés aux vertex.....	18
VII. Diagrammes à bulles et à coquilles.....	19
a) Diagrammes à bulles.....	20
b) Diagrammes à coquilles.....	20
c) Signes.....	20
d) Exemple de détermination complète d'un élément de matrice entre monoexcités.....	21
VIII. Ecriture des opérateurs.....	22
a) Monoélectroniques.....	22
b) Biélectroniques.....	22
IX. Hamiltonien SCF et théorème de Brillouin	23
a) Hamiltonien autocohérent.....	23
b) Théorème de Brillouin	24
X. Exemple d'application: Utilisation des métho- des diagrammatiques au calcul des forces d'os- cillateur	25
Théorème sur la disparition des diagrammes à bulles et coquilles.....	28
XI. Etats propres du spin.....	28
XII. Les partitions du hamiltonien.....	31
A.3. <u>LE THEOREME DES DIAGRAMMES LIES</u>	33
I. Perturbation du fondamental.....	33
a) Les perturbations de Rayleigh-Schrödinger et de Brillouin-Wigner.....	33

	Page
b) Le troisième ordre de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger du fondamental et l'apparition de "termes divergents".....	34
II. Le théorème des diagrammes liés pour le fondamental..	35
a) Définitions préliminaires.....	35
b) Grandes lignes de la démonstration du théorème des diagrammes liés.....	36
III. Perturbation des états excités et des niveaux dégénérés.....	46
a) la perturbation de Rayleigh-Schrödinger.....	46
b) le théorème des diagrammes liés pour les états à couches ouvertes.....	47
B. <u>DIAGRAMMES et ETATS PROPRES du SPIN</u>	51
B.1. <u>INTRODUCTION</u>	51
I. Intérêt des fonctions d'onde de symétrie adaptée...	51
II. Modes de construction.....	52
B.2. <u>REPRESENTATION GRAPHIQUE et ETATS PROPRES DU SPIN.....</u>	52
I. Construction des états de H^0 , fonctions propres de S^2	52
II. Représentation graphique des états propres de H^0 en termes de trous et particules.....	56
III. Expression de l'énergie des états.....	57
IV. Effet d'un potentiel ou d'une interaction.....	57
a) Opérateurs indépendants du spin.....	57
b) Les divers types de diagrammes qui apparaissent dans le cas d'une interaction biélectronique...	59
V. Le calcul des diagrammes des ordres successifs de la perturbation.....	62

C. RECUEIL des ARTICLES

C.1. <u>CONSTRUCTION DES FONCTIONS DE SPIN AU MOYEN D'INVARIANTS SPINORIELS</u>	65
---	----

C.2. <u>DUAL SPACE OPERATOR TECHNIQUE TO BUILD SYMMETRY ADAPTED WAVE FUNCTIONS</u>	65
--	----

I. Molecules with Abelian Symmetry Group	65
--	----

II. Occupation-branching-Number Representation for Molecules with Abelian Symmetry Groups	65
--	----

III. Perturbation treatment in the Occupation-Bran- ching Number representation	65
--	----

C.3. <u>SPIN DEPENDANT OPERATORS IN THE OCCUPATION BRANCHING NUM- BER REPRESENTATION</u>	65
--	----

D. <u>CONCLUSION</u>	66
----------------------------	----

E. <u>BIBLIOGRAPHIE GENERALE</u>	68
--	----

AVANT-PROPOS

Dans toute étude de la structure électronique des atomes et molécules, l'approximation HARTREE-FOCK s'avère insuffisante, c'est à dire que l'énergie de corrélation (par définition la différence entre l'énergie non relativiste exacte et l'énergie HARTREE-FOCK) est une contribution substantielle à l'énergie spectroscopique d'excitation. En d'autres termes un état excité est assez mal décrit par sa seule fonction d'onde HARTREE-FOCK et il se décompose avec des coefficients non négligeables sur les autres configurations. L'obtention de ce développement sur l'ensemble des configurations peut se faire de diverses manières. On trouvera sur ce sujet un article de revue de P.O. LOWDIN, par exemple dans "Correlation Effects in Atoms and Molecules", Advances in Chemical Physics, Vol. XIV" [L.1].

Dans ce qui va suivre nous nous restreignons à l'utilisation des méthodes de perturbations pour le calcul des propriétés des états excités : dans ces méthodes l'opérateur $V = H - H^{\text{HF}}$ avec H , hamiltonien exact du système, H^{HF} hamiltonien HARTREE-FOCK est traité comme une perturbation $(H = H^{\text{HF}} + V)$ [L1].

L'étude des systèmes polyélectroniques requiert alors souvent de se placer dans un sous-espace de symétrie définie, d'une part vis à vis du spin, d'autre part vis à vis du groupe de symétrie d'espace (Groupe des rotations ordinaires pour les atomes, groupe ponctuel de symétrie pour les molécules dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, etc...). En effet, lorsque l'on introduit les configurations (que ce soit dans une méthode d'interaction classique ou dans une méthode de perturbation)

on peut, soit introduire systématiquement toutes les configurations sans trier les symétries, car la résolution de l'équation séculaire ou le développement en perturbation donnent zéro pour les configurations n'interagissant pas (règles de sélection), mais le temps de calcul se trouve alors considérablement accru, soit construire à la main les combinaisons de déterminant formant des configurations de symétrie donnée (exemple tous les singulets, tous les triplets...), ce qui n'est possible que si leur nombre est limité, soit encore utiliser des projecteurs ou diverses méthodes facilement programmables (voir par exemple G. BESSIS et N. BESSIS-MAZLOUM, Cahier de Physique n° 183-184, page 511, 1965).

Or dans un traitement par perturbation utilisant les méthodes diagrammatiques ces techniques ne sont guère commodes et l'on a tout avantage à introduire systématiquement toutes les configurations : On doit donc faire une exploration systématique de tous les déterminants (monoexcités, biexcités, etc...) et l'on ne peut guère éviter, à moins de faire préalablement une intégration sur les spins pour tous les types de diagrammes, de calculer deux fois chaque intégrale monoélectronique, quatre fois chaque intégrale biélectronique (qui sont les seules présentes dans la corrélation).

Le traitement qui suit, qui concerne essentiellement les états propres de S^2 présente l'avantage de conduire à un formalisme du type seconde quantification qui s'adapte parfaitement aux méthodes diagrammatiques de perturbation et qui, de plus, établit un lien étroit avec le groupe des permutations de n particules et ses représentations standard. L'introduction de la représentation nombre d'occupation-branchement décrite

dans ce travail permet, lors de la recherche des configurations qui interagissent avec les états perturbés de n'avoir à effectuer l'exploration que sur les orbitales. Les diagrammes que l'on obtient, ont de plus l'avantage de décrire des états de multiplicité bien déterminée, sans complication d'écriture, et font apparaître les divers états indépendants issus d'une configuration excitée donnée (décrits par un chemin sur le diagramme de branchement; ainsi les deux doublets d'un état à trois couches ouvertes).

Il existe une autre famille de méthodes de traitement des états propres d'un système polyélectronique où la symétrie s'impose : ce sont les méthodes HARTREE-FOCK sans restriction avec projection, introduites par LOWDIN [L1, L4) et plus particulièrement les méthodes d'optimisation avec projection de spin que l'on développe actuellement dans les petits systèmes. Or cette méthode (SOSCF) n'était pas jusqu'à présent exprimable dans le langage de la seconde quantification. La représentation nombre-d'occupation-branchement est particulièrement appropriée à ce type de développement et doit de plus permettre un traitement diagrammatique de la "corrélation" par perturbation dans ce cas.

L'ensemble est développé dans cinq articles :

Le premier explicite une méthode de construction des fonctions propres du spin dans laquelle les coefficients sont des entiers (base non standard).

Le second article "Dual Space operator technique to build symmetry adapted wave functions I" développe le formalisme standard et démontre différentes relations entre les opérateurs

et avec les représentations du groupe des permutations.

L'article suivant (II.) décrit la représentation "nombre d'occupation-branchement" qui utilise la seconde quantification et définit ainsi des états propres de S^2 satisfaisant le principe de PAULI. On y introduit les grandes lignes de l'utilisation des perturbations.

L'article III explicite les méthodes diagrammatiques et calcule les diagrammes de spin qui interviennent alors.

Enfin, un dernier article est consacré aux opérateurs dépendant du spin.

A. RAPPELS CONCERNANT LES METHODES DIAGRAMMATIQUES

=====

A1. INTRODUCTION

Les méthodes diagrammatiques sont introduites ici sans leur support mathématique : le lecteur devra admettre qu'elles ont une justification rigoureuse et nous renverrons à certains ouvrages où cette dernière peut être trouvée : le formalisme mathématique implicitement contenu dans les diagrammes est celui de la seconde quantification des fermions. [K3, K13, M3, M7, S4, V1]

Nous avons voulu insister sur les images physiques que la représentation diagrammatique suggère.

I. - Qu'est-ce qu'une méthode diagrammatique ?

Une méthode diagrammatique, comme son nom l'indique, utilise des diagrammes qui fournissent un support visuel à des relations algébriques issues de la seconde quantification et leur donne aussi une interprétation physique. On a établi qu'il y a en fait équivalence complète entre les deux formalismes. [M3, ...]

Dans les problèmes à n -fermions (physique du solide, gaz d'électrons, noyaux, atomes, molécules ...) les méthodes diagrammatiques sont associées à la théorie des perturbations dans le but d'obtenir des expressions des fonctions d'ondes, de calculer les énergies des états et les éléments des diverses observables (Moments de transition, couplage des spins, couplage avec le milieu ...); la perturbation est le potentiel de corrélation ; dans le cas du calcul de la valeur moyenne d'une observable comme le moment de transition, entre deux états il s'agit alors d'une double perturbation : potentiel de corrélation et opérateur moment de transition.

II. - Condition d'application d'une méthode diagrammatique

1) Existence d'un modèle à particules indépendantes.

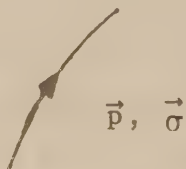
2) Corrélation suffisamment faible pour être traitée comme une perturbation, permettant alors la convergence de la série en perturbation. Mais ce n'est pas une condition absolument nécessaire [B9].

a. Il peut se faire que les premiers termes de la série en perturbation fournissent une bonne approximation de la valeur exacte, puis que les ordres supérieurs conduisent à une divergence.

b. On trouve aussi le cas où chaque terme de la série de perturbation diverge, néanmoins une sommation complète est rendue possible par ce que l'on appelle une renormalisation. (Exemple : corrections radiatives pour l'atome d'hydrogène) [J1].

III. - Représentation diagrammatique des particules et quasi-particules :

Une particule libre est représentée par une ligne de propagation avec les nombres quantiques associés à son état ainsi un électron libre d'impulsion $\vec{p}$ et de spin $\vec{\sigma}$ est représenté par :



Tout segment de ligne est orienté.

Dans les diagrammes que l'on va décrire on utilise un axe des temps croissants, du bas vers le haut. L'introduction d'un paramètre temps τ peut être artificielle dans le cas où l'on introduit une perturbation indépendante du temps V sous la forme :

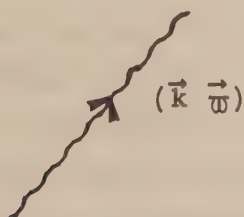
$$\text{et } \begin{cases} V(\tau) = Ve^{\alpha\tau} & \text{pour } -\infty < \tau \leq 0 \\ V(\tau) = V & \text{pour } \tau > 0 \end{cases}$$

L'introduction de $V(\tau)$ se fait adiabatiquement entre $-\infty$ et zéro, si α est suffisamment petit.

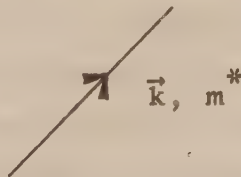
Remarque : Cette façon d'opérer peut poser des problèmes lorsque l'état initial et l'état final correspondant ne sont pas discret [K9, N1].

Ce temps τ définit ainsi un ordre dans la succession des effets de la perturbation et un diagramme d'ordre m définit une suite d'intervalles de temps ordonnés $-\infty < \tau_m < \dots < \tau_2 < \tau_1 < 0$.

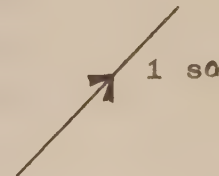
On représente ainsi différents types de particules ou pseudo-particules. Par exemple :



Photon
d'impulsion $\vec{k}$
et de
polarisation $\vec{w}$



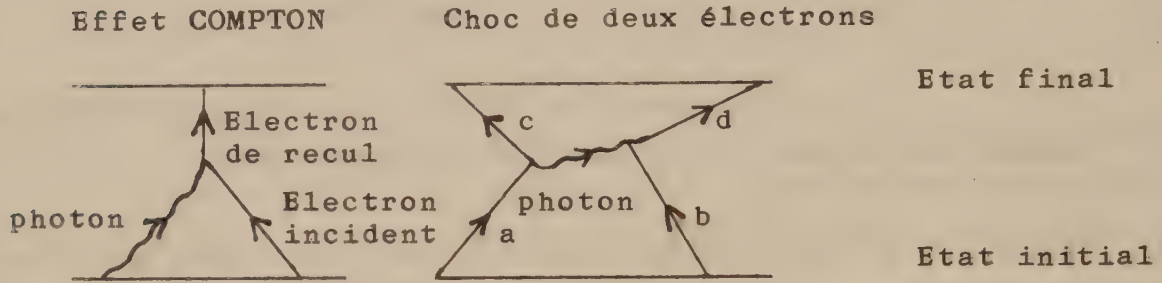
Electron dans un
gaz d'électron ou
dans un solide ;
masse effective m^*



Electron sur
un atome :
orbitale 1 s,
spin $\frac{1}{2}$

Ces représentations graphiques (diagrammatiques) sont issues des graphes de Feynman et de l'électrodynamique quantique. Elles associent une représentation physique à une équation d'interaction :

Exemples :



A un graphe sont ainsi associées des quantités représentant :

- l'interaction
- la conservation de l'énergie
- les relations entre les nombres quantiques ...
- etc.

Quant aux applications des méthodes diagrammatiques, on peut citer dans un ordre historique approximatif l'étude des particules élémentaires, de l'électrodynamique quantique, et en ce qui concerne les problèmes à n -particules, l'étude des gaz d'électrons, de la physique du solide, de la physique nucléaire et en dernier lieu la physique atomique et moléculaire. On constate ainsi que les méthodes diagrammatiques s'appliquent d'autant mieux que la notion de pseudo-particule a plus de sens (ou encore que sa durée de vie est plus grande). Le sens physique lié aux diagrammes est alors d'autant plus évident.

On a obtenu par les méthodes diagrammatiques d'importants succès théoriques : ainsi les "corrections radiatives" (effet Lamb) fournissent pour l'hydrogène l'écart entre $2s\ 1/2$ et $2p\ 1/2$, $1057,77 \pm 0,10$ Mcs expérimentalement et $1057,99 \pm 0,2$ Mcs théoriquement [J1].

L'étude du gaz d'électron, de la superconductivité ... doivent beaucoup à ces méthodes. [K13, M3, M7].

Le domaine de la physique atomique et moléculaire est exploré depuis une date relativement récente (vers 1963) et l'étude des états excités seulement depuis 2 à 3 ans. [C1, D1, D2, K5, K6, K7, L1, M1, M2, S1, S2, S3, T1, T2].

A2 - REPRESENTATION GRAPHIQUE DU PROBLEME à n-CORPS EN PHYSIQUE MOLECULAIRE. *

Le point de départ est un modèle à particules indépendantes. Le hamiltonien non perturbé H^0 est la somme d'opérateurs monoélectroniques h (on dit, par abus de langage simplement opérateur monoélectronique).

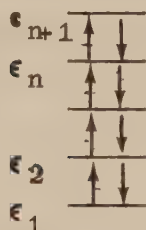
$$H^0 = \sum h(i)$$

l'opérateur h est une approximation de l'énergie d'un électron dans le champ moyen du aux autres charges.

Les orbitales φ_k sont solution de :

$$h(i) \varphi_k(i) = \epsilon_k \varphi_k(i)$$

Les deux spin-orbitales correspondantes à φ_k sont désignées par $\varphi_{k\alpha}$ et $\varphi_{k\beta}$, ou lorsqu'il n'y a pas de confusion possible par φ_k et $\bar{\varphi}_k$. Le fondamental de H^0 est obtenu en remplissant les couches à partir de la plus basse.



Note : Si l'on considère le hamiltonien :

$$H(\tau) = H^0 + V(\tau)$$

avec $H = H(0)$, $H^0 = H(-\infty)$,

le fondamental de H^0 est simplement celui de H au temps $-\infty$.

I. Construction graphique des états de H^0

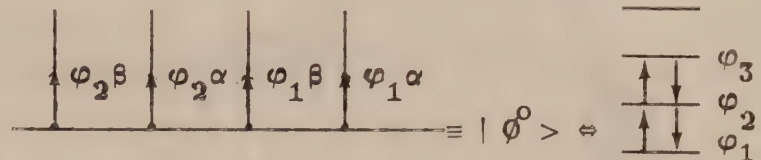
a) Graphes des kets ou états initiaux

Considérons simplement un problème à quatre électrons et supposons les orbitales $\varphi_1 \varphi_2 \dots$ connues.

* n est le nombre d'électron (n pair) et on se place dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

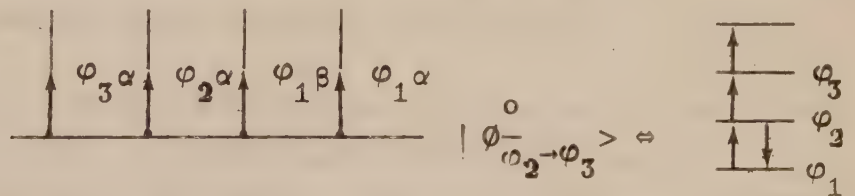
Le fondamental $|\varphi^0\rangle$ est formé de quatre électrons se "propa-
geant" en restant sur les spin orbitales $\varphi_1, \bar{\varphi}_1$ et $\varphi_2, \bar{\varphi}_2$
puisque'il n'y a pas d'interactions susceptibles de les leur
faire quitter. Il s'écrit :

L'état $|\varphi^0\rangle = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2|$ (déterminant de
SLATER) et sa représentation graphique est :



Remarque : Les termes du déterminant se trouvent au-dessus de
la ligne inférieure, dans l'ordre inverse. Il est entendu
qu'une permutation de l'ordre $\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2$ se traduit de la
même manière sur le graphique. Les déterminants obtenus ainsi
diffèrent d'un facteur de phase, ils décrivent tous le fonda-
mental.

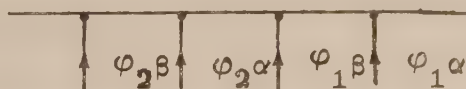
L'écriture d'un état excité s'opère de la même
manière. Ainsi l'excitation $\varphi_2\beta \rightarrow \varphi_3\alpha$ donne un nouvel état
désigné par $|\varphi_{\varphi_2 \rightarrow \varphi_3}^0\rangle$ qui se représente comme suit :



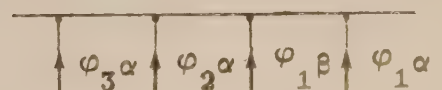
Le trait horizontal symbolise la ligne de départ.

b) Graphes des bras ou états finaux

$\langle\varphi^0|$ s'écrit :



tandis que $\langle\varphi_{\varphi_2 \rightarrow \varphi_3}^0|$ s'écrit :



Le trait horizontal symbolisant ici la ligne d'arrivée.

c) Norme d'un état

Le carré de la norme est le produit d'un vecteur bra par un vecteur ket, il est représenté par la superposition des graphiques correspondants. C'est une application particulière du théorème de Wick. [M3 ...].

$$\langle \phi^0 | \phi^0 \rangle = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow \varphi_2^\beta & \uparrow \varphi_2^\alpha & \uparrow \varphi_1^\beta \\ \hline \end{array} \varphi_1^\alpha \quad \text{et :} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow \varphi_3^\alpha & \uparrow \varphi_2^\alpha & \uparrow \varphi_1^\beta \\ \hline \end{array} \varphi_1^\alpha = \langle \phi_{2-3}^0 | \phi_{2-3}^0 \rangle$$

D'une manière générale, un graphique qui contient le trait inférieur et le trait supérieur parallèles, réunis par n lignes continues, représente un scalaire. Le croisement de deux lignes entraîne un changement de signe.

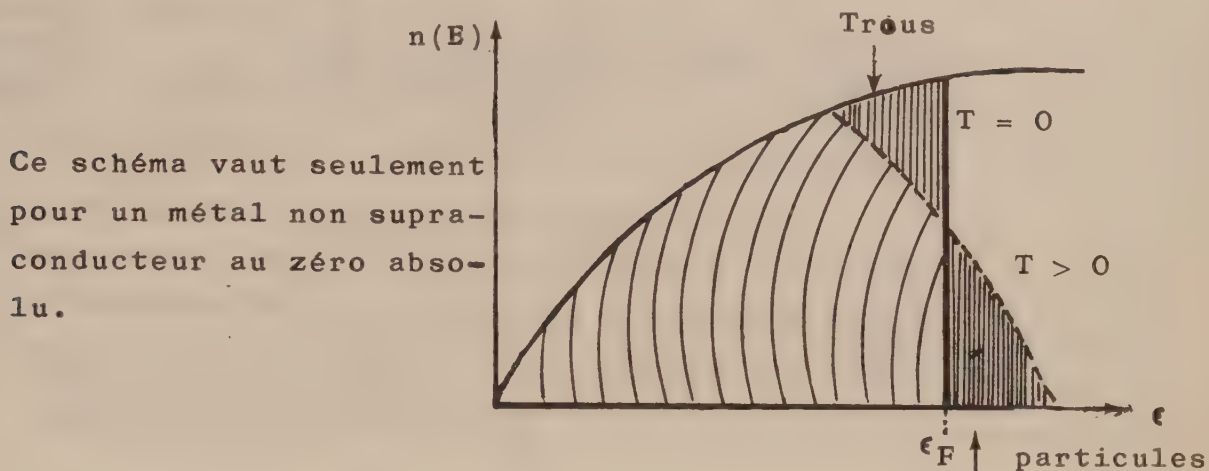
II. Niveau de Fermi :

Comme l'état fondamental de H^0 joue un rôle primordial, il est commode de le prendre comme état de référence. Le dernier niveau occupé s'appelle alors niveau de Fermi. Lorsque l'on prend $|\phi^0\rangle$ comme référence, une excitation se traduit par le processus suivant :

Un électron est retiré d'une spin orbitale située au dessous du niveau de Fermi, ou sur ce niveau lui-même, on dit que l'on a créé un trou, puis on replace l'électron sur une spin-orbitale excitée : on dit que l'on a créé une pseudo-particule. En définitive, l'excitation est la création d'une paire trou-particule.

La physique du solide, entre autre, est à l'origine de cette présentation car on peut dire que le trou a une existence physique, c'est à dire une durée de vie assez grande pour être observable.

Si l'on représente la répartition de la densité des niveaux d'énergie en fonction de l'énergie on a, dans le cas d'un réseau cristallin métallique, une parabole



A $T = 0$ (degrés Kelvin), tous les niveaux d'énergies au-dessous du niveau de Fermi ϵ_F sont occupés. A $T > 0$ un certain nombre de paires trous-particules est présent dans le métal et donne naissance à la conductibilité électrique [W1]

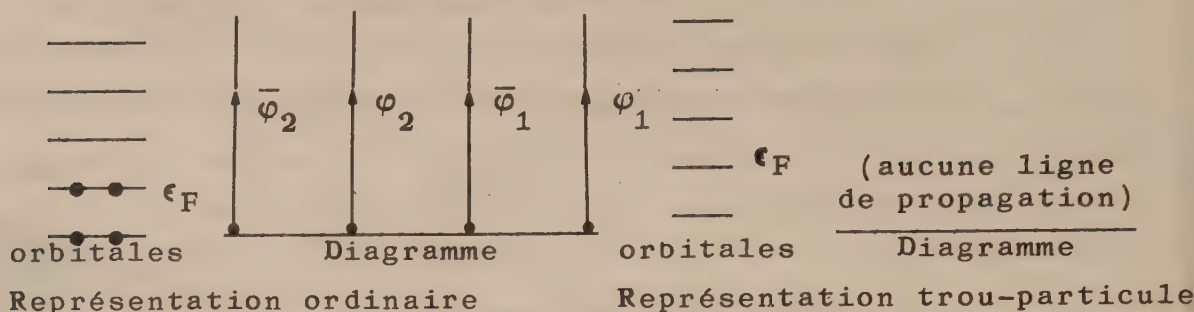
Remarque : Lorsque les écarts entre niveaux deviennent comparables à kT on doit modifier la définition du niveau de Fermi ($\epsilon_F = \epsilon_F(T)$)

On peut trouver une présentation analogue dans la création d'une paire électron-positron par l'impact d'un photon γ sur une cible : le positron joue alors le rôle du trou.

III. Représentation graphique des états en terme de trous et particules :

L'état de référence $|\phi^0\rangle$ est représenté par un trait horizontal et l'absence de lignes de propagation puisqu'il y a absence de paires trou-particule.

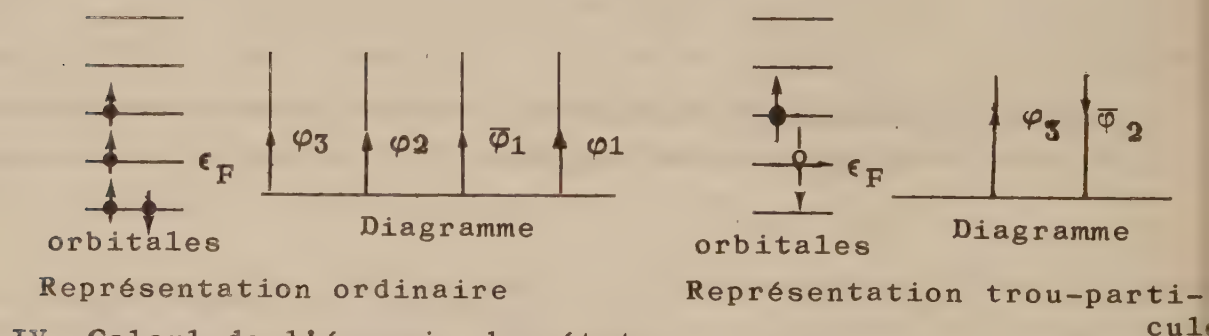
Il occupe la position supérieure s'il s'agit d'un bra $\langle \phi^0 |$



Dans le cas d'un état excité on a besoin de choisir la représentation d'un trou. Alors que les particules sont représentées par des lignes de propagation ascendantes (temps croissants) un trou sera représenté par une ligne de propagation descendante (temps décroissants).

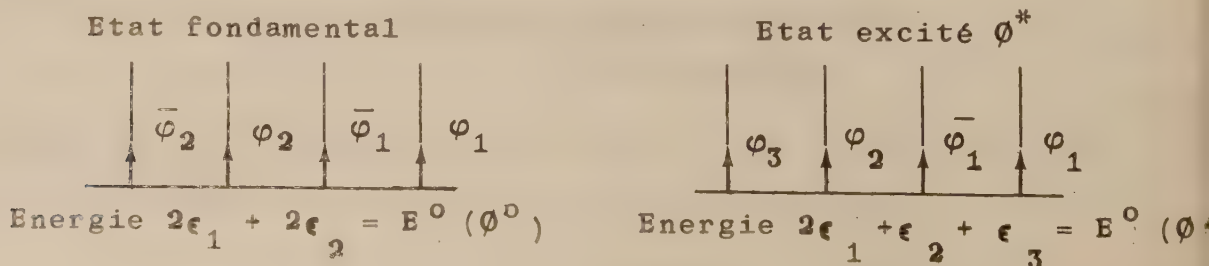
ligne de propagation d'un trou.

Avec cette représentation on a les graphes suivants pour les états excités :



IV. Calcul de l'énergie des états

Les particules étant indépendantes, l'énergie d'un état (non perturbé) est la somme des énergies de ses particules composantes : En représentation ordinaire :



En représentation trou-particule, les énergies sont repérées par rapport à l'énergie de l'état de référence ϕ^0 : Ce dernier a par convention l'énergie zéro, en accord avec l'absence de trous et particules.

Energie d'un état excité, par exemple

$$\phi^* \equiv \phi_{\omega_2}^0 \rightarrow \omega_3$$

$$\text{Energie} = E^0(\phi^*) - E^0(\phi^0) = \epsilon_3 - \epsilon_2$$

C'est encore la somme des énergies des quasi particules présentes si on convient que l'énergie d'un trou a le signe opposé de l'énergie de l'orbitale qui lui correspond :

$$\phi_k \Rightarrow \text{énergie } (-\epsilon_k)$$

N.B. 1. L'énergie des états n'est pas l'énergie SCF qui tient déjà compte des interactions entre quasi particules et qui est en fait l'énergie perturbée au premier ordre.

2. Il y a identité entre un état non perturbé et ce que l'on appelle une configuration*.

* Plus exactement un état non-perturbé appartient à une configuration lorsque celle-ci est dégénérée. Par exemple $\phi_{2 \rightarrow 3}$ et $\phi_{\bar{2} \rightarrow 3}$ ont la même énergie à l'ordre zéro et appartiennent à la configuration $1^2 23$

V - Effet d'un potentiel ou d'une interaction

Les pseudo-particules précédemment introduites ne sont pas indépendantes. Un potentiel de corrélation les couple ; d'autre part, elles peuvent être soumises à des champs extérieurs ... Nous allons introduire diagrammatiquement ces couplages.

La théorie des perturbations permet d'introduire les couplages sous la forme d'actions successives : le couplage agit une fois au premier ordre, deux fois au second, etc...

Dans le langage des particules indépendantes, ces actions peuvent être considérées comme des chocs élémentaires soit entre particules soit avec un centre de force ...

Un "choc" peut faire changer d'état une particule (action d'un potentiel monoélectronique) ou deux particules (interaction entre deux particules).

a. Action d'un potentiel monoélectronique

Considérons des quasi-particules fermions numérotées $i = 1, 2 \dots$, indépendantes mais soumises à un champ monoélectronique $F = \sum f(i)$ que l'on traite comme une perturbation : On examine l'état final $\varphi_{fin.}$ d'une particule initialement dans l'état φ_0 . La théorie montre que l'on peut la retrouver dans plusieurs états (non perturbés) possibles avec une certaine probabilité pour chacun : c'est-à-dire que l'état φ final est une combinaison de $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2 \dots$

$$\varphi_{fin.} = \varphi_0 + \sum_i \frac{\langle \varphi_i | f | \varphi_0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_i} \varphi_i + \sum_{ij \neq 0} \frac{\langle \varphi_j | f | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | f | \varphi_0 \rangle}{(\epsilon_0 - \epsilon_j)(\epsilon_0 - \epsilon_i)} \varphi_j$$

$$- \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \varphi_i | f | \varphi_0 \rangle}{(\epsilon_0 - \epsilon_i)^2} \langle \varphi_0 | f | \varphi_0 \rangle \varphi_i + \text{ordres supérieurs à 2.}$$

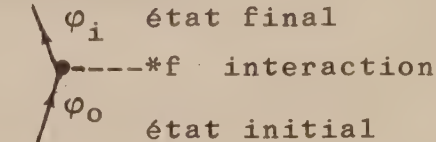
Ainsi, l'amplitude de probabilité de trouver φ dans l'état φ_i après un "choc", c'est-à-dire, un premier ordre en perturbation est :

$$\frac{\langle \varphi_i | f | \varphi_o \rangle}{\epsilon_o - \epsilon_i}$$

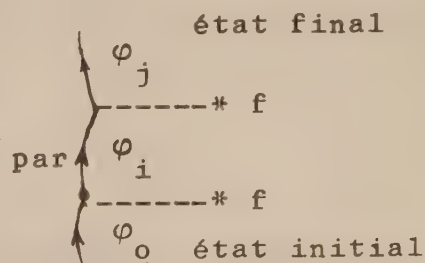
On peut regarder le terme du 2nd ordre comme l'effet de deux collisions ... etc.

N.B. $\varphi_{fin.}$ n'est pas normalisée, de sorte que cette amplitude de probabilité doit être divisée par la norme. Ceci apporte une correction du second ordre en perturbation qui n'est pas toujours négligeable. Lorsque l'on examine le développement ci-dessus, on voit d'ailleurs que l'amplitude de probabilité de trouver $\varphi_{(fin.)}$ dans l'état φ_o est égale à 1 (coefficient de φ_o dans le développement) ce qui n'est justifié, que si f est très petit.

a') Représentation diagrammatique

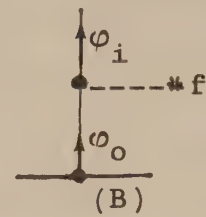
$$\frac{\langle \varphi_i | f | \varphi_o \rangle}{\epsilon_o - \epsilon_i} \varphi_i \quad \text{est décrit par :}$$


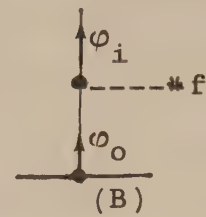
Un terme du second ordre comportera deux interactions f ainsi :

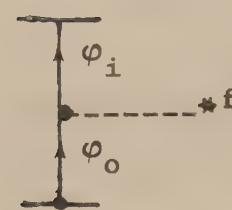
$$\frac{\langle \varphi_j | f | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_o - \epsilon_j)} \frac{\langle \varphi_i | f | \varphi_o \rangle}{(\epsilon_o - \epsilon_i)} \varphi_j \quad \text{est décrit par}$$


Exprimons graphiquement ces amplitudes de probabilité. Par exemple l'amplitude de probabilité (avant normalisation) $\langle \varphi_i | f | \varphi_o \rangle$ s'obtient en effectuant le produit scalaire de φ_i avec $\frac{\langle \varphi_i | f | \varphi_o \rangle}{\epsilon_o - \epsilon_i} \varphi_i$

On a vu que $\langle \varphi_i |$ s'écrivait :  de sorte que le produit scalaire de

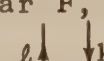
(A)  avec  s'écrit :

(B) 

 $\equiv \frac{\langle \varphi_i | f | \varphi_o \rangle}{\epsilon_o - \epsilon_i}$

On l'obtient en joignant les lignes sortantes de (B) ici φ_i avec les lignes entrantes de (A) et concernant les mêmes particules, ici φ_i . La justification de ceci s'appuie sur le théorème de WICK et la 2^{nde} quantification. [M3, ..]

Nous venons de considérer un problème à une particule. La généralisation se fait immédiatement dans le cas d'un système à n-particules (fermions).

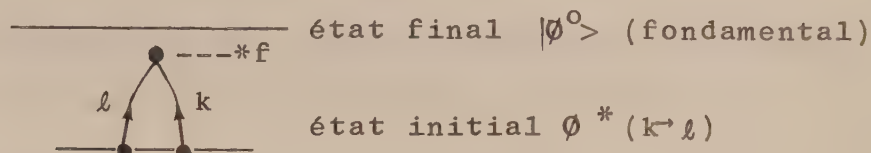
La perturbation par F, au premier ordre, d'un état mono-excité $\phi^* (k \rightarrow l)$ noté  s'écrit :

$$\phi (k \rightarrow l) = \phi^* (k \rightarrow l) + \sum_{I \neq \phi^* (k, l)} \frac{\langle I | F | \phi^* \rangle}{E_o - E_o^I} | I \rangle$$

La sommation porte sur toutes les configurations I qui interagissent avec $\phi^* (k \rightarrow l)$ par F : I n'est formé que des monoexcitées au plus par rapport à $\phi^* (k \rightarrow l)$ et $\frac{\langle I | F | \phi^* \rangle}{E_o - E_o^I}$ est l'amplitude de probabilité de trouver $\phi^* (k \rightarrow l)$ dans l'état final I, après une interaction F, c'est-à-dire au premier ordre de perturbation.

* Les dénominateurs n'ont pas été symbolisés dans les diagrammes pour en alléger l'écriture.

Considérons par exemple le cas où I est le fondamental.:
Cet état, n'est représenté par aucune ligne, de sorte que
le diagramme qui représente $\frac{\langle \phi^0 | F | \phi^* (k \rightarrow l) \rangle}{E_{k \rightarrow l}^0 - E_0^0}$ est :



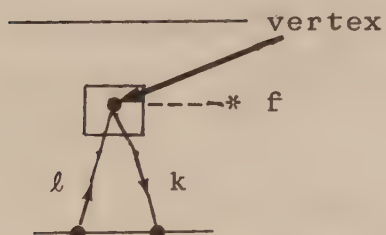
Evidemment pour calculer $\Phi(k \rightarrow l)$, par exemple,
il faut sommer sur tous les I possibles, donc sur tous les
diagrammes possibles.

On remarquera la relation qui existe avec les
règles de Slater pour le calcul des éléments de matrices.

Calculons tout d'abord plus précisément l'ampli-
tude de probabilité associée au diagramme précédent :
En utilisant les règles de Slater on trouve :

$$\frac{\langle \phi^0 | F | \phi^* (k \rightarrow l) \rangle}{E_{k \rightarrow l}^0 - E_0^0} = \frac{\langle \phi_k | f | \phi_l \rangle}{\epsilon_l - \epsilon_k} \times \text{Signe}$$

ceci est visualisé graphiquement de manière évidente :



Le vertex (point où a lieu l'in-
teraction) correspond à l'élément
 $\langle \phi_k | f | \phi_l \rangle \times \text{Signe}$

L'énergie de $\phi^* (k \rightarrow l)$ repéré par rapport au
fondamental est, comme nous l'avons vu $\epsilon_l - \epsilon_k$. L'énergie
du fondamental est évidemment zéro, de sorte que :

$$E_{k \rightarrow l}^0 - E_0^0 = \epsilon_l - \epsilon_k$$

est directement obtenu sur le diagramme comme il a été montré
au paragraphe IV.

b. Action d'un potentiel biélectronique

Considérons un système de particules interagissant entre elles par un potentiel biélectronique $G = \sum_{i < j} g(i, j)$

La perturbation par G , au premier ordre d'un état mono-excité $\phi^0(k \rightarrow l)$ s'écrit de même que pour F

$$\phi(k \rightarrow l) = \phi^0(k \rightarrow l) + \sum_{I \neq \phi^0(k \rightarrow l)} \frac{\langle I | G | \phi^0(k \rightarrow l) \rangle}{E_{k \rightarrow l}^0 - E_I^0} |I\rangle$$

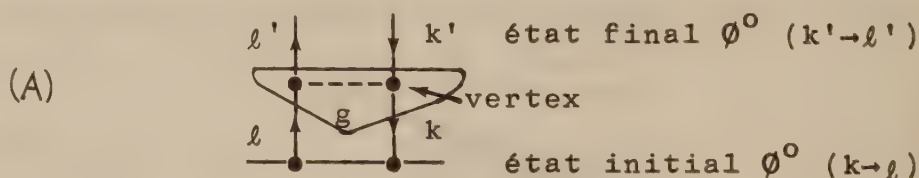
Dans la somme, I désigne toutes les configurations diexcitées au plus, par rapport à $\phi^0(k \rightarrow l)$.

b'. Représentation diagrammatique

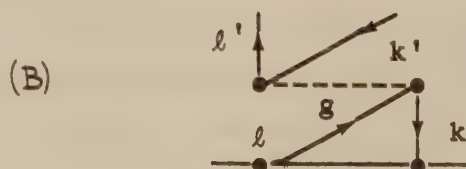
Prenons le cas où $|I\rangle$ est précisément diexcité par rapport à $\phi^0(k \rightarrow l)$, par exemple $|I\rangle = \phi^0(k' \rightarrow l')$ avec $k \neq k'$ et $l \neq l'$.

$\frac{\langle \phi^0(k' \rightarrow l') | G | \phi^0(k \rightarrow l) \rangle}{E_{k \rightarrow l}^0 - E_{k' \rightarrow l'}^0} | \phi^0(k' \rightarrow l') \rangle$ est décrit graphiquement

ment par la somme de deux diagrammes : D'une part



et d'autre part :



Le diagramme (A) correspond à un terme direct et son vertex correspond à l'intégrale :

$$\langle \varphi_{k'}(1) \varphi_{l'}(2) | g | \varphi_k(1) \varphi_l(2) \rangle \times \text{Signe}$$

Le diagramme (B) correspond à un terme d'échange et son vertex correspond à l'intégrale :

$$\langle \varphi_{\ell}(1) \varphi_{\ell'}(2) | g | \varphi_k(1) \varphi_{k'}(2) \rangle \times \text{signe}$$

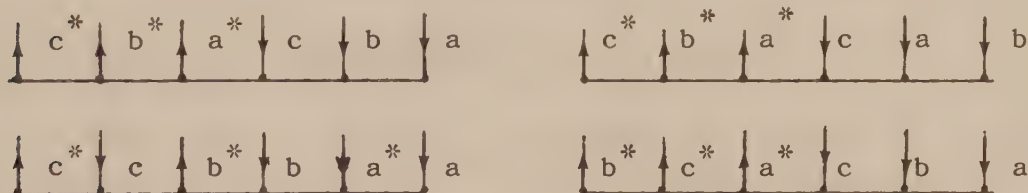
Il nous reste à préciser les règles concernant les signes.

VI - Règles de signe

Nous utiliserons les règles de Sandars [S2]

a) Croisement de lignes de propagation :

Il faut tout d'abord définir les relations de phase entre les représentations graphiques distinctes d'un même état :
Exemple état triexcité $(a \ b \ c) \rightarrow (a^* \ b^* \ c^*)$

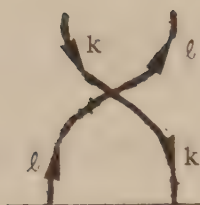


représentent le même état, mais ces graphes diffèrent par l'ordre des spin-orbitales. Comme les fermions conduisent à des états antisymétriques, les vecteurs bras représentés ci-dessus diffèrent uniquement par le signe et le changement de signe provient de la permutation faisant passer de l'un à l'autre. Ainsi :

$$\begin{array}{c} \uparrow \ell \\ \downarrow k \end{array} = - \begin{array}{c} \downarrow k \\ \uparrow \ell \end{array}$$

Ceci conduit tout naturellement à la règle de signe suivante :

Lorsque des lignes de propagation présentent entre elles n_c points de croisement il faut associer au diagramme le signe $(-1)^{n_c}$, c'est-à-dire multiplier par ce facteur, le produit scalaire indiqué.

ordre : l, k ordre : k, l $n_c = 1$ donc signe - 1car il y a une permutation de k et l .

n_c est ainsi associé au nombre de transposition des lignes de propagation effectuées lorsque le diagramme est parcouru de bas en haut.

b) Signes associés aux vertex

En un point d'interaction, quatre cas peuvent se présenter : Selon qu'il s'agit d'une

- interaction particule - particule $\Rightarrow$ - interaction trou - trou $\Rightarrow$ - création de paire trou - particule $\Rightarrow$ - annihilation de paire $\Rightarrow$ 

Les règles de Sandars sont les suivantes :

On considère ici encore le nombre de points de croisement après avoir tracé le diagramme au point d'interaction (I) de manière particulière : On écrit la ligne de propagation de telle sorte qu'elle soit montante en (I) (c'est-à-dire dans le sens des temps croissants) et on contraint cette ligne de propagation à contourner (I) par la droite Ainsi

reste inchangé $\Rightarrow$ signe plusdevient  $\Rightarrow$ signe moinsdevient  $\Rightarrow$ signe plusdevient  $\Rightarrow$ signe plus

Les diagrammes (A) et (B) précédents sont associés ainsi aux valeurs numériques :

$$(A) \text{ diagramme direct} \Rightarrow - \frac{\langle k' l' | g | k l \rangle}{\epsilon_l + \epsilon_{l'} - \epsilon_k - \epsilon_{k'}}$$

$$(B) \text{ diagramme échange} \Rightarrow + \frac{\langle l l' | g | k k' \rangle}{\epsilon_l + \epsilon_{l'} - \epsilon_k - \epsilon_{k'}}$$

VII - Diagrammes à "bulles et à coquilles" :

Tous les types de diagrammes peuvent être alors calculés ; cependant nous n'avons pas donné une liste complète de diagrammes. Par exemple la valeur moyenne d'un opérateur G s'explicite ainsi : pour l'état fondamental : $\langle \phi^0 | G | \phi^0 \rangle$

$$\langle \phi | G | \phi^0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k, l} \left\{ \langle k l | g | k l \rangle - \langle k l | g | l k \rangle \right\}$$

(spin orbitales
occupées)

Or avec les diagrammes précédemment définis on ne peut construire cette expression puisque aucune ligne ne part de $|\phi^0\rangle$, ni n'arrive à $\langle \phi^0 |$ de sorte que l'on a :

$\langle \phi^0 |$

pour $\langle k l | g | k l \rangle$

 $|\phi^0\rangle$

$\langle \phi^0 |$

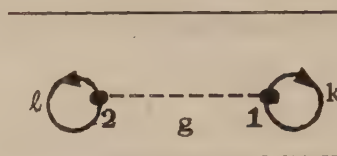
pour $\langle k l | g | l k \rangle$

 $|\phi^0\rangle$

et

a) Diagrammes à "bulles" :

Au terme direct $\langle k_l | g | k_l \rangle$ de $\langle \emptyset^0 | G | \emptyset^0 \rangle$ est conventionnellement associé le diagramme, dit à bulles

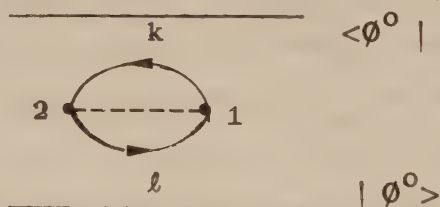


Au point d'interaction 1 correspond l'intégration :

$\int d\tau_1 \varphi_k^*(1) g_{12} \varphi_k(1) \equiv J_k(2)$ et au point 2 l'intégration sur $d\tau_2$ de $\varphi_l^*(2) \varphi_l(2) \times J_k(2)$

b) Diagrammes à "coquilles" :

Au terme d'échange $\langle k_l | g | l_k \rangle$ de $\langle \emptyset^0 | G | \emptyset^0 \rangle$ est associé le diagramme dit à coquilles.



Au point d'interaction 1 correspond l'intégration $I(2) = \int d\tau_1 \varphi_k^*(1) g_{12} \varphi_l(1)$ et au point 2 l'intégration sur $d\tau_2$ de $\varphi_l^*(2) \varphi_k(2) \times I(2)$

c) Signes : On peut utiliser les règles de Sandars

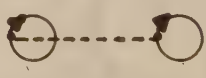
Diagramme à bulles  $n_c = 0 \Rightarrow$ signe plus

Diagramme à coquilles  $n_c = 1 \Rightarrow$ signe moins

Ce qui donne l'écriture générale suivante pour $\langle \emptyset^0 | G | \emptyset^0 \rangle$:

$$\langle \emptyset^0 | G | \emptyset^0 \rangle \Rightarrow \overline{\text{diagram 1}} + \overline{\text{diagram 2}}$$

$$\frac{1}{2} \sum_{k,l} \langle k_l | g | k_l \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k,l} \langle k_l | g | l_k \rangle \quad k \text{ et } l, \text{ spin orbitales occupées}$$

Conventionnellement l'absence de symbole sur les lignes de propagation (ex : ) suppose la sommation sur toutes les spin-orbitales occupées :

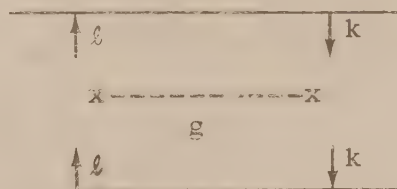
$$\text{diagram} \equiv \sum_{k, l \text{ occ.}} \text{diagram with labels } k \text{ and } l$$

Enfin, souvent les auteurs ne tracent pas les lignes horizontales relatives à $|\emptyset^0\rangle$ et $\langle \emptyset^0|$ ce qui peut d'ailleurs entraîner une confusion entre produit scalaire et opérateur (voir ci-après).

Tout élément de matrice peut alors s'exprimer à l'aide des diagrammes précédemment définis -

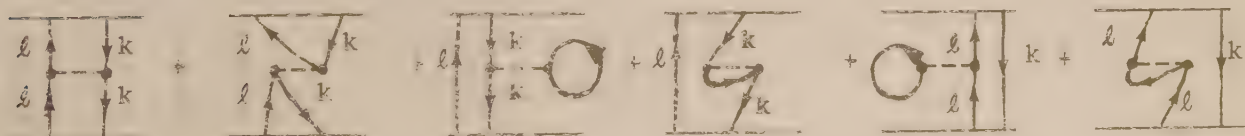
d) Exemple de détermination complète d'un élément de matrice entre monoexcités : $\langle \emptyset_{k \rightarrow l} | G | \emptyset_{k \rightarrow l} \rangle$

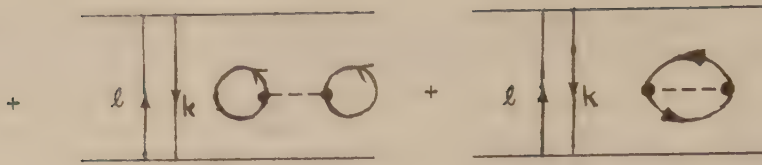
On doit examiner tous les tracés relatifs à la figure:



où apparaissent seulement le bra, le Ket, et les points singuliers à réunir entre eux.

On trouve :





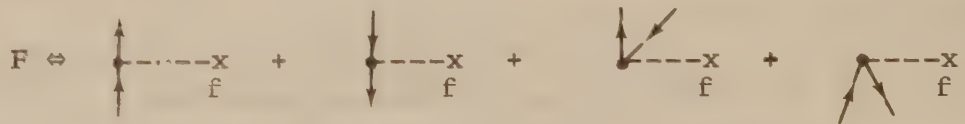
qui donne explicitement :

$$\begin{aligned}
 & - \langle k\ell | g | k\ell \rangle + \langle k\ell | g | \ell k \rangle + \sum_{p, \text{occ}} \left\{ - \langle kp | g | kp \rangle + \langle kp | g | pk \rangle \right. \\
 & \left. + \langle \ell p | g | \ell p \rangle - \langle \ell p | g | p\ell \rangle \right\} + \frac{1}{2} \sum_{p, q, \text{occ}} \left\{ \langle pq | g | pq \rangle - \langle pq | g | qp \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

VIII - Ecriture des opérateurs

a. Monoélectroniques :

L'opérateur $F = \sum_i f(i)$ s'écrit diagrammatiquement comme suit :



Les quatre diagrammes décrivent tous les cas possibles d'interaction.

Si, intuitivement, on conçoit qu'il en est bien ainsi, la justification théorique ne peut être faite qu'avec l'utilisation de la seconde quantification. Dans ce qui suit, nous n'écrirons que le premier de ces diagrammes, étant entendu que les interactions trous-trous et les annihilations ou créations de paires sont aussi présentes.

b. Biélectroniques

$G = \sum g(i, j)$ s'écrit diagrammatiquement :



+ ...etc

IX - Hamiltonien SCF et Théorème de Brillouin

Quant à l'énergie SCF (ou énergie du champ autocohérent) du fondamental, elle s'écrit :

$$E_0^{SCF} = \langle \phi^0 | H | \phi^0 \rangle = \langle \phi^0 | \sum_q h^N(q) + 1/2 \sum_{q \neq p} v(p, q) | \phi^0 \rangle$$

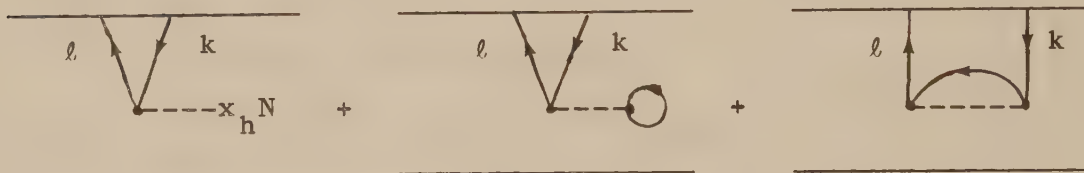
soit diagrammatiquement

$$E_0^{SCF} = \text{diagram with a circle and a dashed line labeled } x_N + 1/2 \left\{ \text{diagram with two circles and a dashed line} + \text{diagram with two circles and a double-headed arrow} \right\} = \epsilon_C^N + 2 J_{cc} - K_{cc}$$

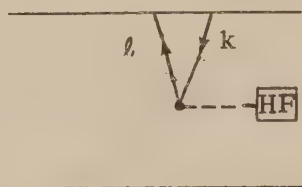
b) Théorème de Brillouin :

Calculons $\langle \phi_k | H | \phi^0 \rangle$

(avec $H = \sum_q h^N(q) + 1/2 \sum_{p \neq q} v(p, q)$) , diagrammatiquement :



ce qui est précisément



donc nul $\left\{ \begin{array}{l} \langle \ell | h^{HF} | k \rangle = 0 \\ \text{car } \phi_k \neq \phi_\ell \end{array} \right.$

Ainsi les éléments de matrice de H entre le fondamental SCF et les monoexcités sont nuls.

X - Exemple d'application :

Utilisation des méthodes diagrammatiques au calcul des forces d'oscillateur

Déterminons, par exemple, la force d'oscillateur entre le fondamental S_0 et un singulet monoexcité S_i (excité $k \rightarrow l$ par exemple) : vis à vis du potentiel de corrélation, on fera un développement au premier ordre des fonctions d'onde et des éléments de matrice.

La force d'oscillateur entre les états Ψ_m et Ψ_n est donnée par l'expression suivante où ν est la fréquence de la radiation responsable de la transition : [C3]

$$f = \frac{2\pi^2 m_{\nu}}{3 e^2 h} |R_{mn}|^2 = 0.0245 \Delta E_{mn} |R_{mn}|^2$$

avec $\Delta E_{mn} = |E_m - E_n|$ en eV et R_{mn} en u.a.

$$|R_{mn}|^2 = |X_{mn}|^2 + |Y_{mn}|^2 + |Z_{mn}|^2$$

$$X_{mn} = \langle \Psi_m | -\sum e_j x_j | \Psi_n \rangle \text{ etc ...}$$

Dans notre cas Ψ_n est $\Psi(S_0)$ fonction d'onde du fondamental et Ψ_m est $\Psi(S_i)$ fonction d'onde du monoexcité $k \rightarrow l$. Le problème est donc de déterminer $R_{S_0 S_i}$; pour cela on se borne à un développement au premier ordre des Ψ :

$$\Psi(S_0) = \phi_0^{(0)} + \phi_0^{(1)}$$

$$\Psi(S_i) = \phi_{k \rightarrow l}^{(0)} + \phi_{k \rightarrow l}^{(1)}$$

$\phi_0^{(0)}$ et $\phi_{k \rightarrow l}^{(0)}$ sont supposés obtenus par la méthode du champ autocohérent. On a ensuite, I désignant une configuration quelconque

$$\phi_o^{(1)} = \sum_{I \neq o} \phi_o^{(o)} \frac{\langle I | V | \phi_o^{(o)} \rangle}{E_o^{(o)} - E_I^{(o)}} | I \rangle$$

$$\phi_{k \rightarrow l}^{(1)} = \sum_{J \neq k \rightarrow l} \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} \frac{\langle J | V | \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} \rangle}{E_{k \rightarrow l}^{(o)} - E_J^{(o)}} | J \rangle$$

De sorte que l'élément X_{SoSi} s'écrira :

$$\begin{aligned} X_{\text{SoSi}} &= \langle \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} + \phi_{k \rightarrow l}^{(1)} | X | \phi_o^{(o)} + \phi_o^{(1)} \rangle \\ &= \langle \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} | X | \phi_o^{(o)} \rangle \leftarrow \text{ordre zéro en } V \\ &+ \langle \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} | X | \phi_o^{(1)} \rangle + \langle \phi_{k \rightarrow l}^{(1)} | X | \phi_o^{(o)} \rangle \leftarrow \text{ordre un en } V \\ &+ \langle \phi_{k \rightarrow l}^{(1)} | X | \phi_o^{(1)} \rangle \leftarrow \text{ordre deux, négligé.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{\text{SoSi}} &= \langle \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} | X | \phi_o^{(o)} \rangle + \sum_{I \neq o} \phi_o^{(o)} \frac{\langle \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} | X | I \rangle \langle I | V | \phi_o^{(o)} \rangle}{E_o^{(o)} - E_I^{(o)}} \\ &\quad \text{à l'ordre 1} \\ &+ \sum_{J \neq k \rightarrow l} \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} \frac{\langle \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} | V | J \rangle \langle J | X | \phi_o^{(o)} \rangle}{E_{k \rightarrow l}^{(o)} - E_J^{(o)}} \end{aligned}$$

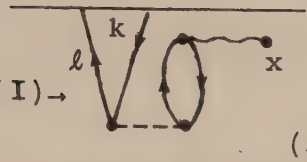
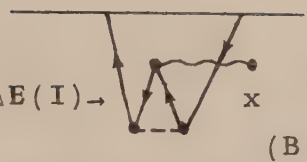
Exprimons diagrammatiquement ce développement en perturbation : l'ordre zéro donne l'unique terme

$$\begin{array}{c} \langle \phi_{k \rightarrow l}^{(o)} | \\ \hline \text{diagramme} \\ \hline | \phi_o^{(o)} \rangle \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{correspondant à l'élément} \\ X \text{ de matrice} + \langle l | e \cdot x | k \rangle \end{array}$$

L'ordre un donne successivement, en rappelant que V est égal à $1/2 \sum_{i \neq j} v(i, j) - \sum \{ 2 J_c(i) - K_c(i) \}$:

$\Delta E(I)$ indique l'existence du dénominateur

$$\frac{1}{E_0^{(0)} - E_I^{(0)}}$$

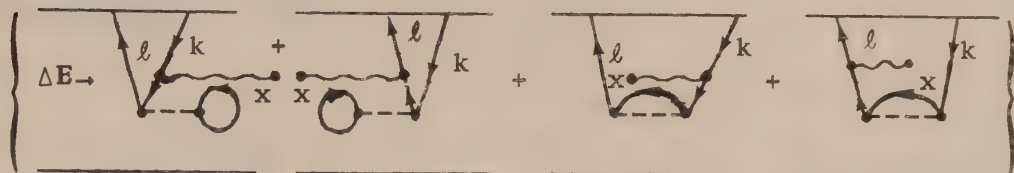
$\Delta E(I) \rightarrow$

+


(A) (B)

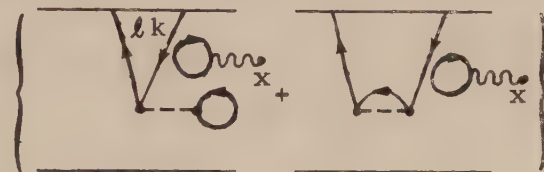
Termes d'interaction comportant v

V agit avant X

$-(1-1)$



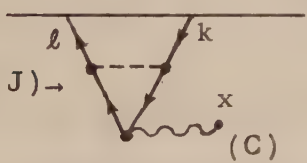
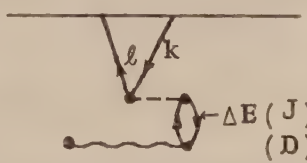
$-(1-1)$



Termes provenant de $(-2J_c + K_c)$ - termes provenant de $v \rightarrow$ zéro d'où le coefficient $(1-1)$ devant l'accolade et la disparition des quantités dans ces accolades.

$\Delta E(J)$ indique l'existence du dénominateur

$$\frac{1}{E_{k \rightarrow l}^{(0)} - E_J^{(0)}}$$

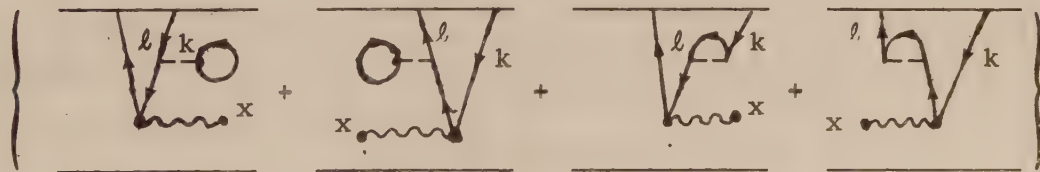
$+\Delta E(J) \rightarrow$

+


(C) (D)

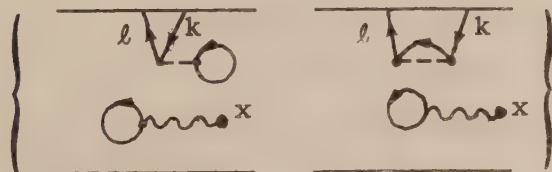
Termes d'interaction comportant v

V agit après X

$-(1-1)$



$-(1-1)$



Termes provenant de $(-2J_c + K_c)$ - termes provenant de $v \rightarrow$ zéro comme ci-dessus.

Théorème : Disparition des "diagrammes à bulles et à co-
quilles" dans les développements en perturbation
utilisant une base d'orbitale SCF (par rapport à
fondamental).

Cette disparition provient de la forme du pote-
 tiel de corrélation $V = \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{1}{2} v(i, j) - 2 J_c(i) + K_c(i) \right\}$
 car le terme $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i, j)$ fournit, entre autre, des
 contributions de la forme :



et

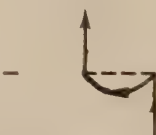


etc ... pour les cas d'inte-
 raction trou - trou,

tandis que $- 2 J_c$ fournit



et K_c fournit



etc...

qui annulent terme à terme les précédents.

Donc dans le calcul de la force d'oscillateur
 seuls subsistent des diagrammes du type (A), (B), (C) et (D)
 dont les expressions explicites sont aisément calculées. Le
 calcul complet est donné dans B. § IV.

XI - Etats propres du spin

Dans tout ce qui précède, nous ne nous sommes
 pas préoccupé des états propres de S^2 : A priori une mono-
 excitation $k \rightarrow \ell$ peut être de l'un des types suivants :

$$k'\alpha \rightarrow l'\alpha$$

$$k'\beta \rightarrow l'\alpha$$

ou

$$k'\alpha \rightarrow l'\beta$$

$$k'\beta \rightarrow l'\beta$$

$$\begin{array}{c} \uparrow l'\alpha \quad \downarrow k'\beta \\ \hline \end{array} \quad \text{est fonction propre de } S^2 \text{ pour } S = 1 ; M_S = 1$$

$$\begin{array}{c} \uparrow l'\beta \quad \downarrow k'\alpha \\ \hline \end{array} \quad \text{est fonction propre de } S^2 \text{ pour } S = 1 ; M_S = -1$$

Il n'en est pas de même de

$$\begin{array}{c} \uparrow l'\alpha \quad \downarrow k'\alpha \\ \hline \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} \uparrow l'\beta \quad \downarrow k'\beta \\ \hline \end{array}$$

qui sont un mélange de $S = 0$ et $S = 1$, avec $M_S = 0$.

Le singulet S_i est ainsi (après normalisation) :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{array}{c} \uparrow l'\alpha \quad \downarrow k'\alpha \\ \hline \end{array} + \begin{array}{c} \uparrow l'\beta \quad \downarrow k'\beta \\ \hline \end{array} \right) \Rightarrow \phi_{k \rightarrow l}^{(0)}(S_i)$$

tandis que le triplet T_i s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{array}{c} \uparrow l'\alpha \quad \downarrow k'\alpha \\ \hline \end{array} - \begin{array}{c} \uparrow l'\beta \quad \downarrow k'\beta \\ \hline \end{array} \right) \Rightarrow \phi_{k \rightarrow l}^{(0)}(T_i)$$

Replaçant ceci dans ce qui précède, le couple (k, l) peut être du type $(k'\alpha, l'\alpha)$ ou $(k'\beta, l'\beta)$ ces deux monoexcitations donnant la même contribution après intégration sur les spins - Vérifions-le à l'ordre zéro :

$$\begin{array}{c} \swarrow l'\alpha \quad \searrow k'\alpha \\ \hline \text{---} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} \swarrow l'\beta \quad \searrow k'\beta \\ \hline \text{---} \end{array}$$

donnent $\langle l'\alpha | x | k'\alpha \rangle$ et $\langle l'\beta | x | k'\beta \rangle$ soit $\langle l' | x | k' \rangle$

de sorte que pour S_i , on doit écrire :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (2 \langle l' | \alpha | k' \rangle) = \sqrt{2} \langle l' | x | k' \rangle$$

tandis que on a zéro pour T_i ce qui est prévisible.

XII - Les partitions du hamiltonien =

La partition naturelle utilisée dans ce qui précède est de la forme classique.

$$H = H^0 + V$$

$$H^0 = \sum_i h(i), \text{ et } H^0 |I\rangle = E_I^0 |I\rangle$$

V = potentiel donnant lieu à l'interaction de configurations.

Remarque : H^0 est en général évidemment le hamiltonien du champ auto-cohérent : $H^0 = H^{\text{SCF}}$.

Il est avantageux d'adopter une autre partition du hamiltonien :

$$H = H'^0 + V'$$

telle que les éléments diagonaux de V dans la matrice d'interaction de configuration, soient nuls. L'expression de H'^0

$$H'^0 = \sum_K |K\rangle \langle K| H |K\rangle \langle K|$$

où les $|K\rangle$ sont les états propres de H^0 (et aussi de H'^0), est bien telle que : $\langle I | V' | I \rangle = 0 \quad \forall I$

D'autre part si $I \neq J$ on a : $\langle I | V' | J \rangle \equiv \langle I | V | J \rangle$, car

$$\langle I | V' | J \rangle \equiv \langle I | H | J \rangle = \langle I | H^0 + V | J \rangle = \langle I | V | J \rangle$$

Quant au développement en perturbation de Rayleigh et Schrödinger il s'écrit, par exemple pour l'énergie de l'état fondamental :

$$E_0 = \langle 0 | H | 0 \rangle + \sum_{I \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | I \rangle|^2}{\langle 0 | H | 0 \rangle - \langle I | H | I \rangle} + \dots$$

On constate que les différences d'énergie au dénominateur correspondent au premier ordre en énergie $E_K^{(1)} = \langle K | H | K \rangle$ et contiennent donc les intégrales directes et d'échanges. Comme nous le verrons dans la section suivante la démonstration du théorème des diagrammes liés dans ce cas est plus difficile. Cependant, cette partition, qui correspond à des resommations partielles des diagrammes en échelle provenant de la partition $H^0 + V$, est la plus couramment utilisée, car elle fournit une convergence bien plus rapide de la série de perturbation. La partition $H^0 + V$ est parfois appelée de Möller-Plesset, quant à la partition $H'^0 + V'$, elle est dite d'Epstein-Nesbet. [D2].

A3. LE THEOREME DES DIAGRAMMES LIES (LINKED CLUSTER THEOREM) :

I. - Perturbation du fondamental

a. Les perturbations de Rayleigh - Schrödinger et de Brillouin Wigner :

Dans un traitement par perturbation d'un système de particules, on dispose de deux types principaux de développement en perturbation indépendante du temps. Le développement de Brillouin-Wigner (B.W) qui fournit un formalisme plus simple mais conduit à une équation implicite pour l'énergie $E = f(E)$, et le développement de Rayleigh-Schrödinger (R.S) qui n'a pas cet inconvénient. [B7, K13, M3].

On peut également utiliser un développement en perturbation dépendante d'un paramètre (temps virtuel) permettant d'introduire adiabatiquement la perturbation comme nous l'avons signalé dans la section (A1.). Cette méthode, si elle s'en distingue quant à la présentation, n'est pas réellement différente du traitement indépendant du temps.

Examinons les termes correspondant aux différents ordres pour l'énergie. Le développement de B.W. s'écrit :

$$E = E^{(0)} + E_{BW}^{(1)} + E_{BW}^{(2)} + \dots \text{ avec}$$

$$E_{BW}^{(1)} \left(\equiv E_{RS}^{(1)} \right) \equiv \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle, \quad E_{BW}^{(2)} = \sum_{I \neq 0} \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | I \rangle|^2}{E - E_I^{(0)}}, \dots \text{etc}$$

L'examen des termes d'ordre zéro et un, montre que ceux-ci croissent, en gros, proportionnellement au nombre N d'électrons [B7, M3], c'est-à-dire à la taille de la molécule, mais que par contre, la correction de l'énergie au second ordre

tend vers une constante au lieu d'être proportionnelle à N ; il en est de même pour les ordres supérieurs de sorte que les termes d'ordre élevé prennent une part prépondérante dans la somme. La série de B.W est pratiquement inutilisable pour le calcul des énergies de corrélation des grands systèmes.

Pour les termes de la perturbation de R.S par contre, on montre [B7,M3] que le second ordre :

$$E_{RS}^{(2)} = \sum_{I \neq 0} \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | I \rangle|^2}{E_O^{(0)} - E_I^{(0)}}$$

croit en gros proportionnellement à N .

b . Le troisième ordre de la perturbation R.S du fondamental et l'apparition de termes divergents

L'énergie du troisième ordre est donnée par :

$$E_{RS}^{(3)} = \sum_{I, J \neq 0} \frac{\langle \Psi^{(0)} | V | I \rangle \langle I | V | J \rangle \langle J | V | \Psi^{(0)} \rangle}{(E_O^{(0)} - E_I^{(0)}) (E_O^{(0)} - E_J^{(0)})} - E_{RS}^{(1)} \langle \Psi_{RS}^{(1)} | \Psi_{RS}^{(1)} \rangle$$

Où $\Psi^{(1)}$ est le terme du premier ordre dans la fonction d'onde perturbée :

$$\Psi_{RS}^{(1)} = \sum_{K \neq 0} \frac{\langle K | V | \Psi_O^{(0)} \rangle | K \rangle}{E_O^{(0)} - E_K^{(0)}}$$

Or $E_{RS}^{(1)}$ croît comme N , ainsi que $\langle \Psi_{RS}^{(1)} | \Psi_{RS}^{(1)} \rangle$,
 donc $E_{RS}^{(3)}$ présente un terme $E_{RS}^{(1)} \langle \Psi_{RS}^{(1)} | \Psi_{RS}^{(1)} \rangle$ qui croît comme
 N^2 , c'est-à-dire plus vite que l'énergie du système : c'est
 un "terme divergent."

Toutefois ce terme est compensé exactement par une
 partie de la somme qui le précède.

$$\sum_{I, J \neq 0} \frac{\langle \Psi^{(0)} | V | I \rangle \langle I | V | J \rangle \langle J | V | \Psi^{(0)} \rangle}{(E_0^{(0)} - E_I^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_J^{(0)})}$$

Pour s'en assurer un calcul détaillé est nécessaire. La démonstration de l'élimination terme à terme des quantités "non physiques" jusqu'au 6^{ème} ordre a été faite par Brueckner, et l'élimination à tous les ordres a été démontrée par Goldstone. Sa démonstration est entièrement diagrammatique et conduit à la notion de diagrammes liés. [B7, B9, B10, G2, H4]

Lorsque ces éliminations ont été effectuées les termes qui subsistent aux différents ordres de perturbation de Rayleigh-Schrödinger croissent linéairement avec le nombre d'électrons. Cette propriété conduit à une énergie moyenne par particule indépendante de la taille du système lorsque celui-ci devient grand, ce qui est satisfaisant du point de vue physique

II. Le théorème des diagrammes liés pour le fondamental

a. Définitions préliminaires :

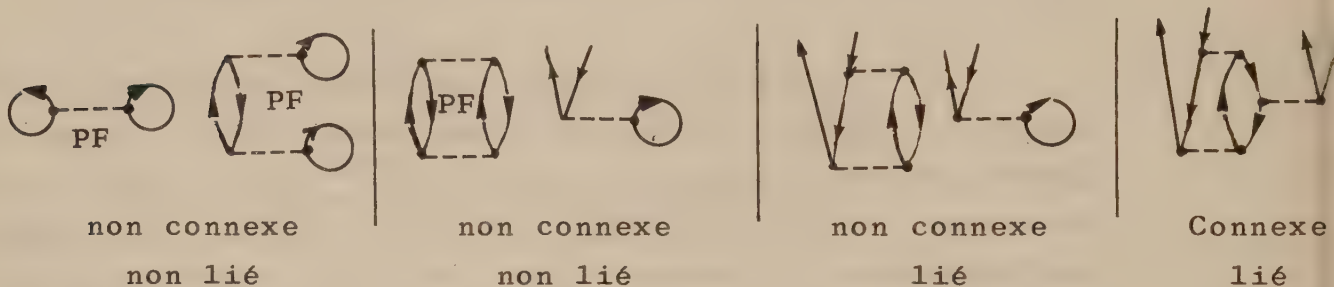
Diagramme connexe : Un diagramme qui ne peut être divisé en deux parties ou plus sans couper aucune ligne de particule, de trou ou d'interaction.

Diagramme non connexe : Selon la définition précédente, il est composé de plusieurs parties connexes.

Diagramme lié : Un diagramme lié est un diagramme qui ne contient aucune partie fermée.

Partie fermée : Partie non connectée au reste du diagramme et sans lignes libres, c'est-à-dire, sans ligne qui la rattache au trait inférieur ou supérieur du diagramme.

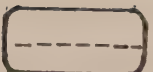
Exemples : PF désigne une partie fermée



Il faut noter que si tous les diagrammes connexes sont liés universellement tous les diagrammes liés ne sont pas connexes, (cependant, il y a identité entre diagrammes liés et connexes pour les diagrammes de l'énergie de l'état fondamental).

b. Grandes lignes de la démonstration du théorème des diagrammes liés

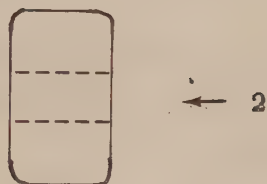
Lorsque l'on examine la nature des diagrammes correspondant aux termes "non physiques", on constate que ces diagrammes se factorisent. Ainsi prenons le cas du troisième ordre les diagrammes issus de $E_{RS}^{(1)} \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle$ sont la somme suivante

Pour $E_{RS}^{(1)}$ qui est le premier ordre en énergie  dessin qui signifie la somme des diagrammes au premier ordre

$$\langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle \Leftrightarrow \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3}$$

The diagrams are: 1. Two circles connected by a dashed line, with arrows on the circles. 2. A circle with a dashed line through its center and arrows on the circle. 3. A circle with a dashed line extending from its right side, ending in an 'x'.

$$\text{Pour } \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle = \sum_I \frac{|\langle I | V | \psi^{(0)} \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_I^{(0)})^2}$$



dessin qui signifie la somme des diagrammes du second ordre avec le dénominateur élevé au carré, ce qui est indiqué par ($\leftarrow 2$)

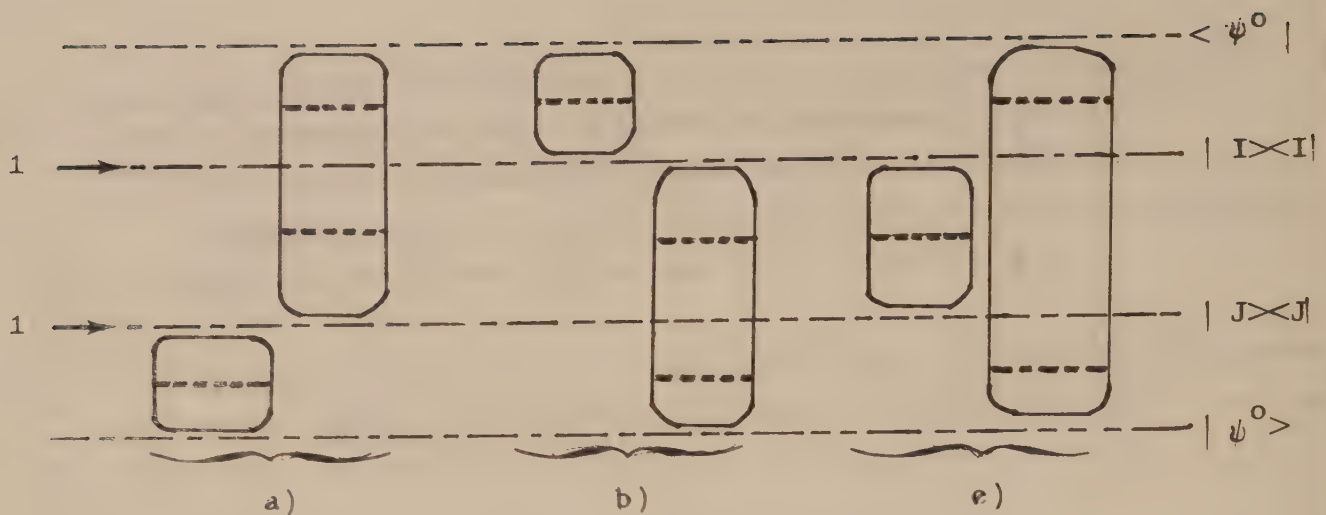
Donc

$$E_{RS}^{(1)} \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \equiv \left\{ \text{Diagram 1} \right\} \times \left\{ \text{Diagram 2} \leftarrow 2 \right\}$$

Maintenant considérons dans

$$\sum_{I, J \neq 0} \frac{\langle \psi^{(0)} | V | I \rangle \langle I | V | J \rangle \langle J | V | \psi^{(0)} \rangle}{(E_0^{(0)} - E_I^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_J^{(0)})}$$

les diagrammes non liés : Ils ne peuvent appartenir qu'à l'un des trois types suivants :



Les deux cas a) et b) sont à exclure car ils correspondent respectivement à $| J > = | \psi_0^{(0)} >$ et $| I > = | \psi_0^{(0)} >$ qui n'appartiennent pas à la somme.

Reste le cas c) qui correspond à $I = J$ et se factorise en

$$\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \times \left\{ \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} \leftarrow 1 \quad | I > \\ \leftarrow 1 \quad | I > \end{array} \right\}$$

Comme $I = J$ le dénominateur se trouve élevé au carré, de sorte qu'il y a élimination terme à terme de ces diagrammes non liés avec la quantité "non physique" $E_{RS}^{(1)} \times \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle$

La démonstration aux ordres supérieurs est un peu plus délicate.

Le théorème des diagrammes liés étant vrai aussi pour le diagramme de la fonction nous allons esquisser la démonstration générale dans ce cas :

Rappelons tout d'abord le développement de la fonction d'onde en perturbation de Rayleigh et Schrödinger [K 13, M 3, M8].

Soit donc $H = H^0 + V$ une partition du Hamiltonien H^0 étant une somme $H^0 = \sum h(i)$ d'opérateurs monoélectroniques. On peut choisir H^0 auto-cohérent de sorte qu'alors

$$V = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \left\{ 2 J_c(i) - K_c(i) \right\}$$

Soit $|\psi\rangle$ l'état fondamental ($H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$) obtenu par perturbation du fondamental de H^0 ($H^0|\psi^0\rangle = E^0|\psi^0\rangle$). On définit un opérateur S (opérateur d'évolution appelé "wave operator" par Löwdin [L 1]) tel que

$$|\psi\rangle = S|\psi^0\rangle$$

On décompose S en ses différents ordres en V :

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} S_n$$

Les divers ordres de $|\psi\rangle$ sont alors donnés par

$$|\psi^{(n)}\rangle = S_n|\psi^0\rangle$$

On convient (normalisation intermédiaire) que

$$\langle \psi | \psi^0 \rangle = 1$$

et que

$$\langle \psi^{(n)} | \psi^0 \rangle = 0 \quad n \neq 0$$

L'énergie de l'état fondamental est ainsi donnée par

$$E = \langle \psi^0 | H | \psi^0 \rangle$$

soit encore

$$E = E^0 + \langle \psi^0 | VS | \psi^0 \rangle = \langle \psi^0 | H^0 + t | \psi^0 \rangle$$

$t = VS$ est appelé opérateur réaction.

On peut développer E dans les différents ordres de perturbation :

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)}$$

avec

$$E^{(n)} = \langle \psi^0 | V | \psi^{(n-1)} \rangle \quad (n \neq 0)$$

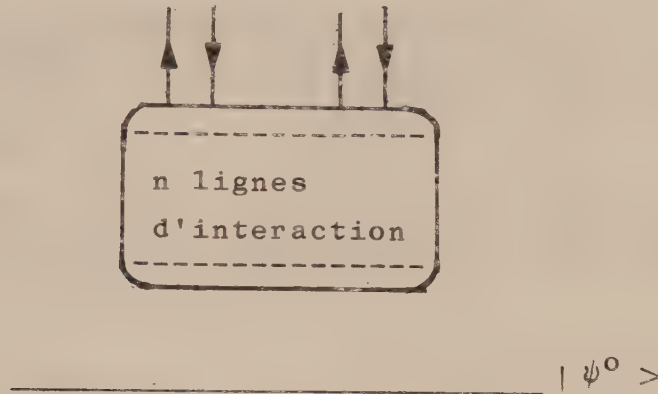
Quant à S_n il est déterminé par récurrence à partir de l'équation de Schrödinger non perturbée en identifiant les termes correspondant aux mêmes degrés en V [M8]

$$S_n | \psi^0 \rangle = \frac{Q^0}{a} \left\{ V S_{n-1} | \psi^0 \rangle - \sum_{m=0}^{n-1} E^{(n-m)} S_m | \psi^0 \rangle \right\}$$

$$\text{où } \frac{Q^0}{a} = (1 - | \psi^0 \rangle \langle \psi^0 |) \frac{1}{E^0 - H^0} (1 - | \psi^0 \rangle \langle \psi^0 |)$$

($Q^0 = 1 - | \psi^0 \rangle \langle \psi^0 |$ est le projecteur sur l'espace complémentaire de $| \psi^0 \rangle$)

Les diagrammes de la fonction pour le fondamental sont du type suivant : Pas de lignes libres à l'état initial ($|\psi^0\rangle$) mais toujours des lignes libres sortantes (à cause de Q^0)



Un diagramme de $|\psi^{(n)}\rangle$

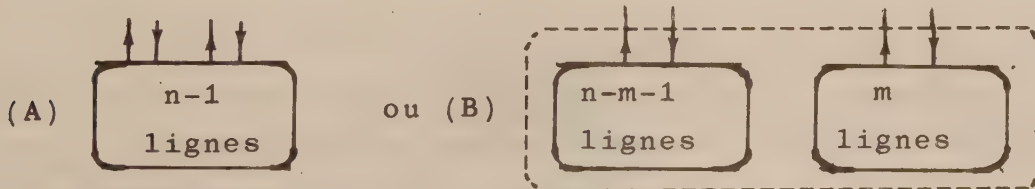
Supposons pour démontrer le théorème des diagrammes liés à l'ordre n , que ce théorème soit vérifié à l'ordre $n-1$:

Hypothèse $|\psi^{(n-1)}\rangle$ est lié.

Conséquences :

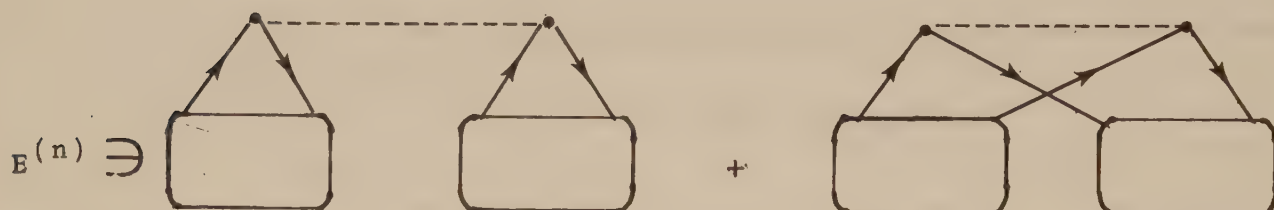
(I) Le diagramme de l'énergie à l'ordre n est lié :

Il est même connexe dans le cas du fondamental. En effet $E^{(n)} = \langle \psi^0 | V | \psi^{(n-1)} \rangle$ appartient à l'un des deux types suivants (où une ligne ronde pleine symbolise la connexité)



$|\psi^{(n-1)}\rangle$ ne pouvant être que diexcité si H^0 est autocohérent (Si H^0 n'est pas autocohérent alors $|\psi^{(n-1)}\rangle$ doit être mono-excité car il y a des opérateurs monoélectroniques dans V et la disparition des diagrammes à bulles et à coquilles ne se fait pas : A2.X, page 28; mais dans ce cas $|\psi^{(n-1)}\rangle$ est forcément connexe, et donc $E^{(n)}$ lié).

$E^{(n)}$ est une somme de diagrammes connexes issus de (A) ce qui est évident, mais les diagrammes issus de (B) sont aussi connexes.

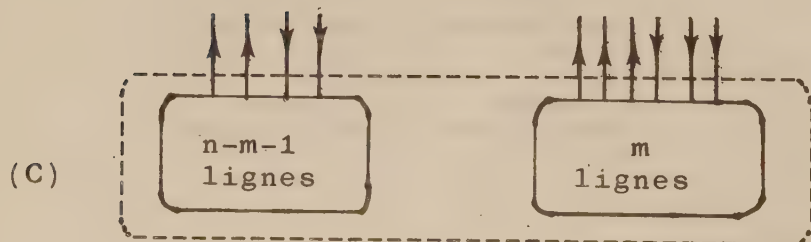


(2) Le diagramme de la fonction à l'ordre n , $|\psi^{(n)}\rangle$ est lié :

On a vu que $|\psi^{(n)}\rangle$ est donné par

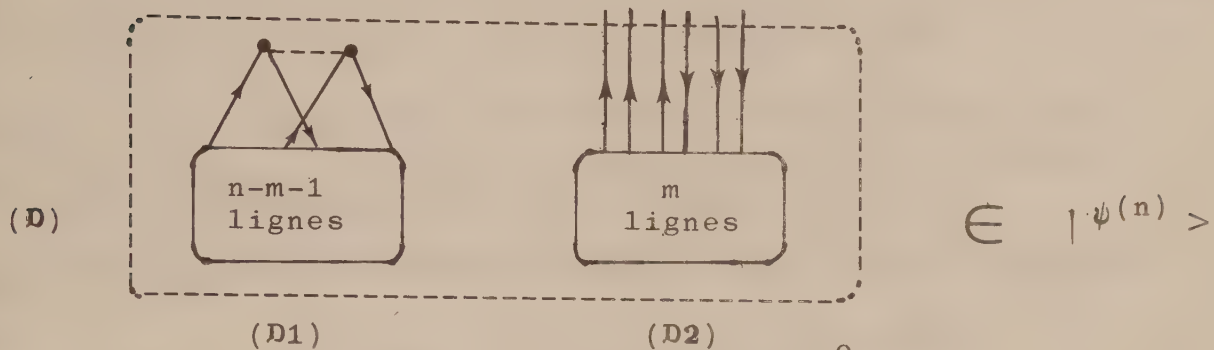
$$|\psi^{(n)}\rangle = \frac{Q^0}{a} \vee |\psi^{(n-1)}\rangle - \sum_{m=1}^{n-1} E^{(n-m)} \psi^{(m)}$$

Or il peut être non lié même si $|\psi^{(n-1)}\rangle$ l'est. Supposons que $|\psi^{(n-1)}\rangle$ contienne le diagramme ci-dessous :



$\in |\psi^{(n-1)}\rangle$

alors $\psi^{(n)}$ contient une partie fermée à $(n-m)$ lignes d'interactions comme l'indique la figure suivante :



Ceci après l'action de l'opérateur $\frac{Q^0}{a} V$.

Nous allons montrer que ce type de diagramme disparaît avec la partie factorisée $-E^{(n-m)}_x |\psi^{(m)}>$ de $|\psi^{(n)}>$; les numérateurs de (D) et du produit (D1) (D2) sont les mêmes, malheureusement les dénominateurs de (D) ne se factorisent pas de manière aussi évidente :

Soit P_a le produit des inverses des énergies intermédiaires p_i des a premières interactions de (D1) et Q_b celui des énergies q_i des b premières interactions de (D2)

$$P_k = \frac{1}{p_k} P_{k-1} \quad P_0 = 1$$

$$Q_k = \frac{1}{q_k} Q_{k-1} \quad Q_0 = 1$$

On considère ensuite l'ensemble des $(a+b)$ premières interactions de (D) constituées des a premières interactions de (D1) et b premières interactions de (D2) avec toutes les positions relatives des unes par rapport aux autres. Nous allons

montrer que la somme R_a^b du produit des inverses des énergies r_i des $(a + b)$ premières interactions de (D) avec toutes les positions relatives se factorise :

$$R_a^b = P_a Q_b$$

Pour cela on suppose la propriété vraie pour $a + b - 1$ et on ajoute l'interaction numéro $(a + b)$

- soit sur (D_1) , ce qui donne le terme (car $r_{a+b} = p_a q_b$)

$$\frac{1}{p_a + q_b} R_{a-1}^b$$

- soit sur D_2 , ce qui donne le terme :

$$\frac{1}{p_a + q_b} R_a^{b-1}$$

D'où en utilisant la propriété pour $(a + b - 1)$:

$$\begin{aligned} R_a^b &= \frac{1}{p_a + q_b} (R_{a-1}^b + R_a^{b-1}) = \frac{1}{p_a + q_b} (P_{a-1} Q_b + P_a Q_{b-1}) \\ &= P_a Q_b \end{aligned}$$

Pour construire la récurrence il faut démontrer la propriété pour R_o^o , R_o^k et R_k^o :

Or $R_o^k = Q_k$, $R_k^o = P_k$ et $R_o^o = 1$, donc de la forme $P_i Q_j$.

De sorte que la somme des diagrammes (D) avec la dernière interaction sur (D_1) et toutes les positions relatives des $(n - m - 1)$ interactions par rapport aux m interactions de (D_2) se factorise car les dénominateurs donnent le facteur :

$$\frac{1}{q_m} P_{n-m-1} Q_m$$

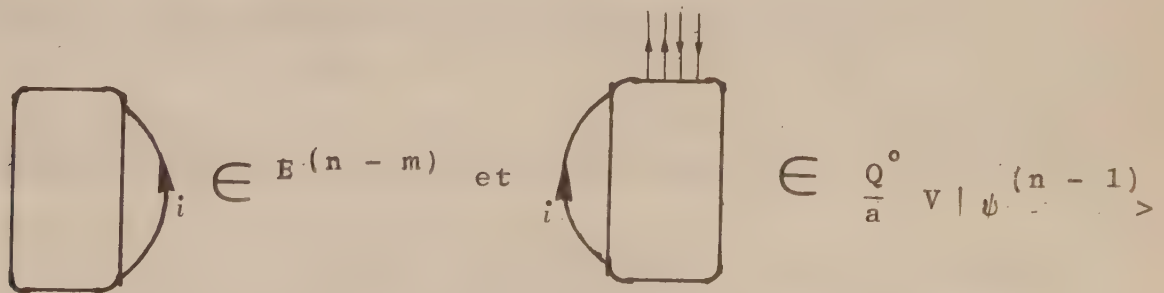
On peut maintenant se poser le problème de savoir si tous les diagrammes de $\sum_m E^{(n-m)} | \psi^{(m)} \rangle$ disparaissent.

Les diagrammes violant le principe de PAULI :

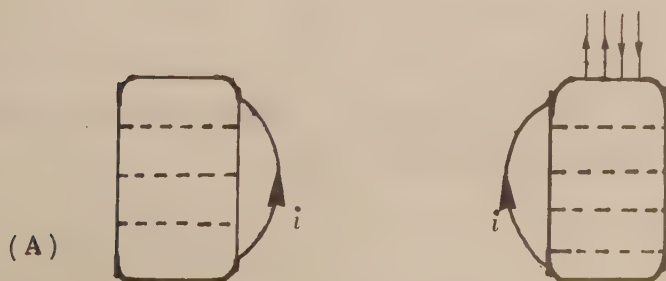
(Exclusion Principle Violating diagrams (EPV diagrams))

Certains diagrammes de $-E^{(n-m)} \frac{Q^0}{a} | \psi^{(m)} \rangle$ ne peuvent s'éliminer car ils contiennent la même ligne de propagation (par exemple i) dans $E^{(n-m)}$ et dans $\frac{Q^0}{a} | \psi^{(m)} \rangle$, et n'existent donc pas dans $\frac{Q^0}{a} | \psi^{(n-1)} \rangle$.

Ainsi :



Cependant on peut écrire ces diagrammes de $-E^{(n-m)} \times \frac{Q^0}{a} | \psi^{(m)} \rangle$ sous la forme d'une somme de diagrammes non liés, violant alors le principe de PAULI, ayant tous les positions relatives de leurs lignes d'interaction du type (A) que l'on doit retrancher à la partie liée,



Puis utiliser le fait que i étant une spin orbitale



puis utiliser le fait que i étant une spin orbitale pour inclure les diagrammes liés (B) violant le principe de PAULI dans le reste des diagrammes liés.

Ceci fait le développement de la fonction s'effectue
uniquement sur des diagrammes liés [G2, K5, L1, M3, S2]

$$\text{Et } S_n = \sum_{\text{liés}} \frac{Q^0}{a} v S_{n-1}$$

$$\text{soit encore : } S_n = \left(\frac{1}{E^0 - H^0} v \right)_{\text{liés}}^n$$

III. Perturbation des états excités et des niveaux dégénérés [B3, B4, B5, B7, C2, H3, K2, K6, K7, S2, S8, T1, T2]

a. La perturbation de RAYLEIGH-SCHRODINGER

Désignons par $|\Phi_\alpha^{(0)}\rangle$ les niveaux dégénérés (orthogonaux) que l'on désire perturber ; ils sous-tendent un espace $\mathcal{E}^0$. $Q^0 = 1 - P^0$ est le projecteur sur l'espace complémentaire.

Les états propres de H sont alors donnés par :

$$|\psi_\alpha\rangle = S |\psi_\alpha^0\rangle \quad \text{avec} \quad |\psi_\alpha^0\rangle = \sum_\beta |\Phi_\beta^0\rangle \langle \Phi_\beta^0 | \psi_\alpha^0 \rangle$$

avec

$$H |\psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha\rangle .$$

Les $|\psi_\alpha^0\rangle$ de $\mathcal{E}^0$ qui conduisent à des états propres $|\psi_\alpha\rangle$ s'obtiennent par diagonalisation de :

$$E_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha^0 | H S | \Phi_\beta^0 \rangle$$

Ils ne sont pas orthogonaux en général car HS n'est pas hermitien.

Les opérateurs S_n sont définis par la récurrence suivante

$$S_n P^0 = \frac{Q^0}{a} V S_{n-1} P^0 - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{Q^0}{a} S_m P^0 V S_{n-m-1} P^0$$

qui est une généralisation de l'expression relative au fondamental.

b. Le théorème des diagrammes liés pour les états à couches ouvertes

Dans le cas de l'état fondamental, on avait l'élimination des termes

$$\frac{Q^0}{a} | \downarrow^{(m)} \rangle_E^{(n-m)} = \frac{Q^0}{a} S_m | \psi^0 \rangle \langle \psi^0 | V S_{n-m-1} | \psi^0 \rangle$$

qui s'exprimaient sous la forme de diagrammes non liés décalés (Cf B. LEVY) (c'est à dire sans enchevêtrement des lignes d'interaction entre les parties non liées)

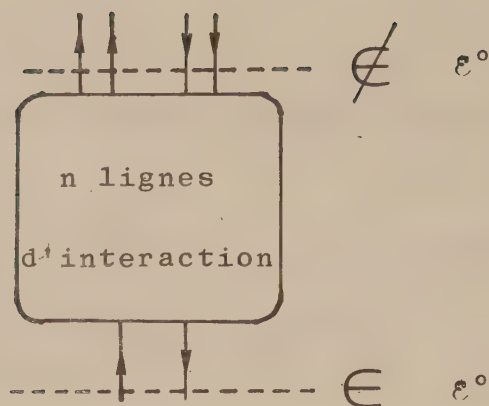
Dans le cas des états excités, comment s'effectue l'élimination des termes d'allure divergente provenant de :

$$\frac{Q^0}{a} S_m P^0 V S_{n-m-1} P^0 . ?$$

1. Définition des parties fermées

Nous parlerons ici en terme d'opérateurs $S_n P^0$, dont le maniement est plus commode.

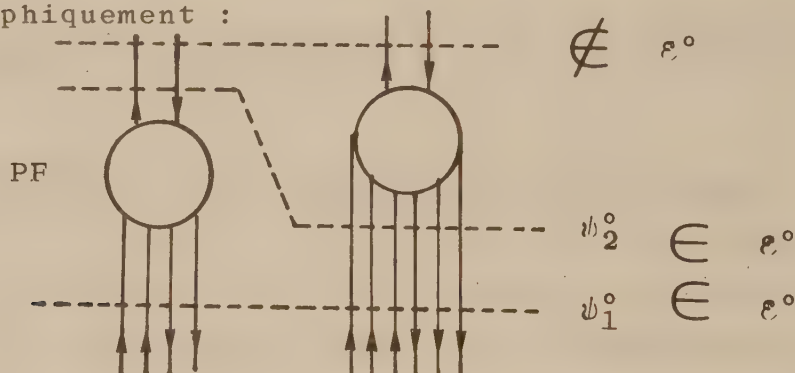
Un diagramme de $S_n P^0$ est du type



Les diagrammes connexes, non connexes, liés et non liés correspondent aux mêmes définitions que dans le cas de l'état fondamental. Seule la notion de partie fermée est à généraliser :

Partie fermée : Partie non connectée au reste du diagramme, produisant une excitation qui, appliquée à l'état entrant, le laisse dans ε^0 .

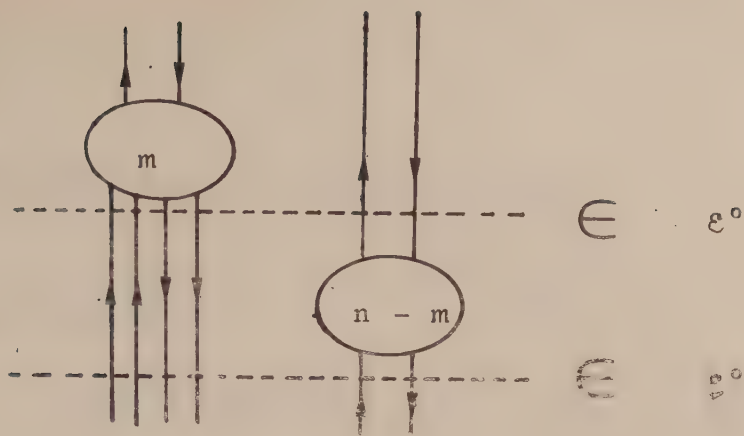
Graphiquement :



2. Le théorème des diagrammes liés :

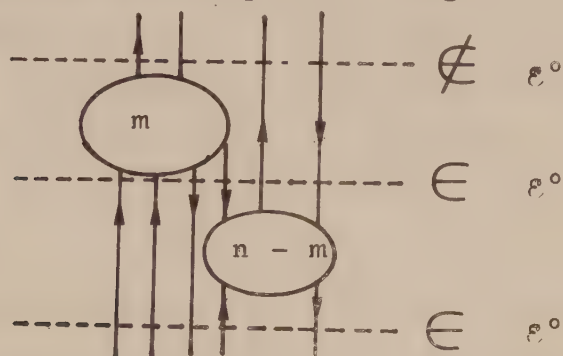
La démonstration de la factorisation des diagrammes dont la partie fermée apparaît avec toutes les positions relatives par rapport à la partie liée est identique au cas du fondamental de sorte qu'il y a disparition des diagrammes de

$\frac{Q^0}{a} S_m P^0 V S_{n-m-1} P^0$ de la forme :



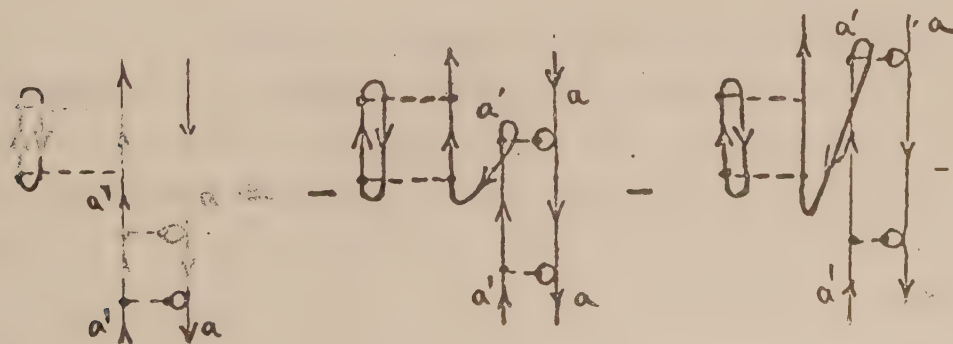
à condition d'inclure comme précédemment les diagrammes violant le principe de PAULI dans la partie liée.

Il reste cependant dans $\frac{Q^0}{a} S_m^{P^0 V} S_{n-m-1}^{P^0}$ des diagrammes décalés reliés par des lignes de couches ouvertes :



On définit alors des diagrammes en arrière qui s'ajoutent à la partie liée : la ligne de retour introduite est alors purement virtuelle et ne doit pas intervenir dans l'énergie des états intermédiaires [B 7, S 2].

L'introduction des diagrammes en arrière suggérée par BRANDOW consiste dans le développement.



Toutes les positions relatives

Avec cette définition on a encore :

$$S_n P^0 = \sum_{\text{liés}} \frac{Q^0}{a} v S_{n-1} P^0 = \sum_{\text{liés}} \left(\frac{Q^0}{E^0 - H^0} v \right)^n P^0$$

B. DIAGRAMMES et ETATS PROPRES du SPIN =====

B1. INTRODUCTION

I.- Intérêt des fonctions d'onde de symétrie adaptée :

Après avoir formé un état propre du hamiltonien d'un système isolé, il est nécessaire de savoir déterminer les symétries d'espace et de spin de cet état, mais on peut se demander s'il n'y a pas intérêt à savoir construire a priori tous les états d'un type de symétrie donné. Les fonctions d'onde de ce genre, dites "de symétrie adaptée" engendrent un sous espace de l'espace des états.

Lorsque le système peut s'étudier globalement (tous les états étant traités simultanément), une telle construction ne semble pas nécessaire, car la résolution de l'équation séculaire au moyen d'un programme de calculs par ordinateur sépare d'elle-même les symétries des divers types. Cependant, lorsque la résolution demande une interaction de configurations d'étendues telle qu'il soit impossible de résoudre numériquement le problème dans sa totalité (ce qui est en général le cas), l'opération dans un sous espace de symétrie donnée devient très avantageuse.

Enfin certaines méthodes nécessitent l'utilisation de fonctions de symétrie adaptée, comme celle dite Hartree Fock projeté (projected Hartree Fock) ou celle du champ autocohérent avec optimisation en spin fixé (spin optimized Self consistent Field), etc ...[G1, K1, L1, L4]

II.- Modes de construction

Il existe de nombreux modes de construction de fonctions de symétrie adaptée, d'autant plus qu'on a généralement affaire à plusieurs groupes de symétrie. Les symétries fondamentales, qui se retrouvent dans tous les systèmes de fermions sont sans conteste celles qui résultent du principe de PAULI et de l'existence du spin.

Les diverses méthodes de constructions sont rappelées dans la bibliographie générale ainsi que dans les articles ci-inclus [B1, B2, B8, G1, G3, H1, K10, K11, L2, L3, M5, M6, M9, M10, P1, P2, P3, R1, S6, S7, W2, Y1, Y2]. Dans l'exposé ci-dessous nous décrivons une méthode différente de celles qui sont citées dans ces articles; c'est une méthode de recouvrements successifs des spins associée à des chemins sur le diagramme de branchement.

B2. REPRESENTATION GRAPHIQUE et ETATS PROPRES du SPIN

I.- Construction des états de H^0 , fonctions propres de S^2 :

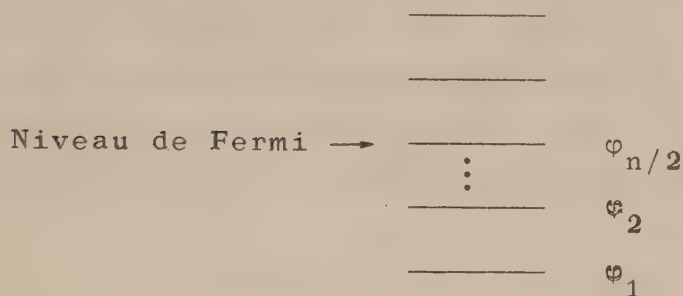
Le problème se présente de la même manière que dans la partie A, au chapitre concernant les représentations graphiques du problème à n-corps; le point de départ est encore un modèle à particules indépendantes et le hamiltonien non perturbé H^0 est la somme

$$H^0 = \sum_i h(i)$$

Les orbitales φ_k à un électron sont les solutions de

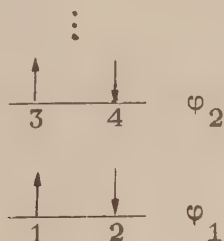
$$h(i) \varphi_k(i) = \epsilon_k \varphi_k(i)$$

Lorsque les φ_k sont déterminées, les états propres de H^0 sont représentés au moyen de configurations qui définissent les modes de remplissage des couches $k = 1, 2 \dots$



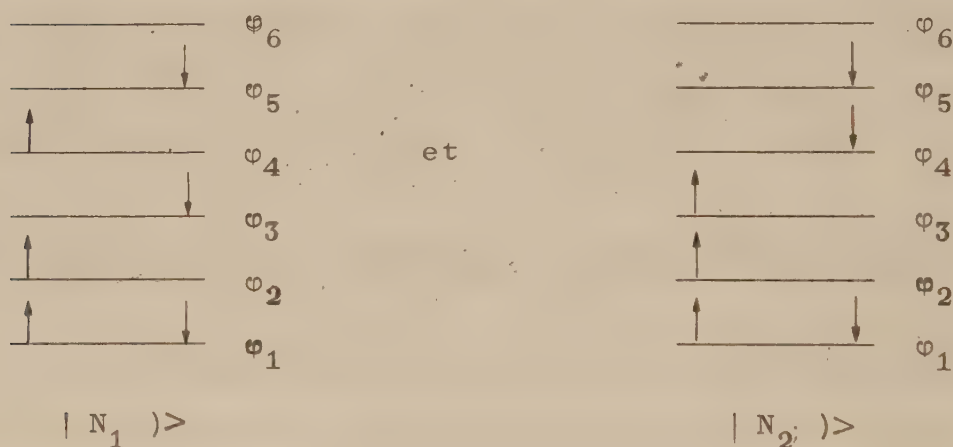
Dans la notation usuelle d'un état de H^0 , les flèches $\uparrow$ ou $\downarrow$ placées sur chaque niveau occupé une ou deux fois indiquent que le fermion correspondant a le spin α ou β (voir par exemple A.2 §I). C'est une notation en états propres de S_z . Les excitations consistent dans ce transfert d'électrons sur une ou plusieurs spin-orbitales vacantes. Dans ce qui suit on utilise également des flèches mais avec une signification toute différente: Elles indiquent les recouplages successifs des spins des électrons, de telle sorte que le graphique d'occupation des niveaux définira de manière unique une combinaison précise de déterminants^s ayant une multiplicité de spin donnée. Pour ces recouplages il est nécessaire de définir un ordre standard.

Conventionnellement les couches sont remplies par ordre d'énergie ϵ_k croissante, et dans une couche de gauche à droite pour la paire d'électrons :



S'il y a dégénérescence de certaines orbitales il suffit d'adopter un ordre dans le sous espace dégénéré.

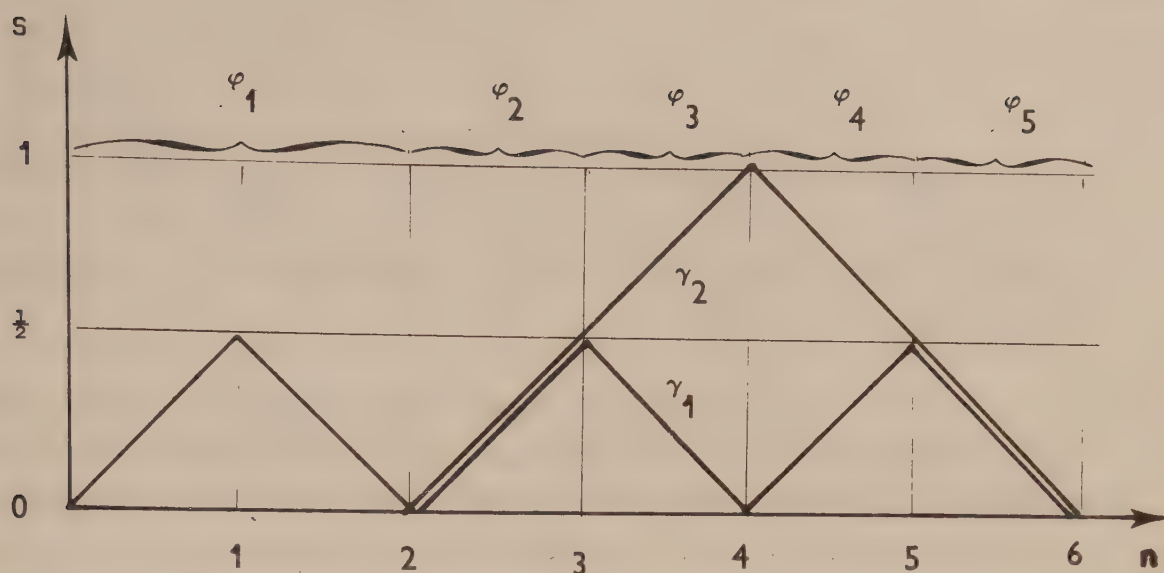
Une flèche $\uparrow$ indique que l'électron correspondant est couplé aux précédents en ajoutant $1/2$ à leur spin total, (on dira qu'il a le nombre de branchement $\Sigma = 1/2$) une flèche $\downarrow$ indique que l'électron correspondant est couplé aux précédents en retranchant $1/2$ à leur spin total, (nombre de branchement $\Sigma = -1/2$). Si le spin final devient négatif l'état correspondant est annulé. Ainsi les deux singulets à quatre couches ouvertes ci-dessous, correspondent à deux combinaisons orthogonales de déterminants $\therefore$



Les graphiques ci-dessus lus dans l'ordre prescrit, s'interprètent de la façon suivante :

Pour $|N_1\rangle$ le 1er électron ($\uparrow$) sur φ_1 donne $S = 1/2$
 le 2ème " ($\downarrow$) " φ_1 " $S = 1/2 - 1/2 = 0$
 le 3ème " ($\uparrow$) " φ_2 " $S = 0 + 1/2 = 1/2$
 le 4ème " ($\downarrow$) " φ_3 " $S = 1/2 - 1/2 = 0$

et ainsi de suite. $|N_1\rangle$ et $|N_2\rangle$ correspondent à 2 modes de recouplages des moments angulaires des 6 fermions symbolisés sur le diagramme de branchement des spins ci-après par deux chemins différents. Les indications sous la ligne inférieure montrent que 4 électrons sont non appariés et 2 appariés.

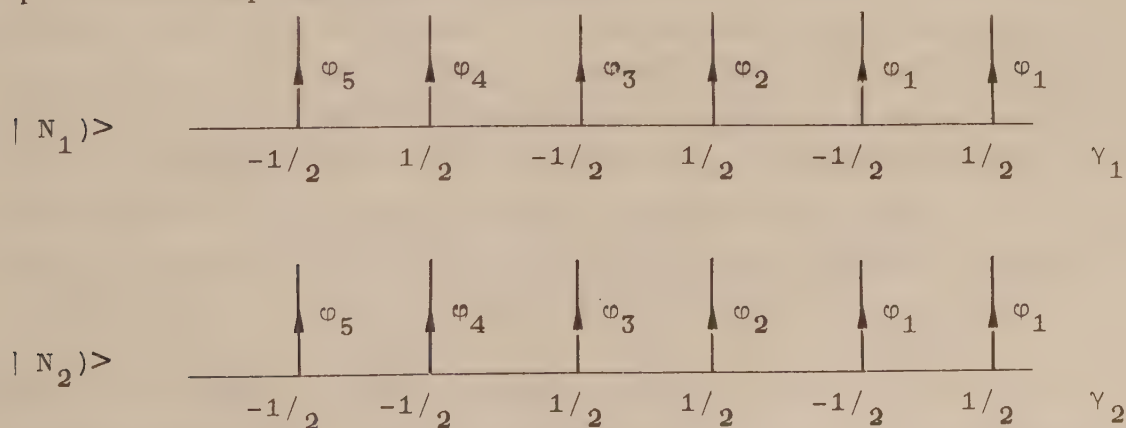


Si l'on fait abstraction de la nature des orbitales occupées pour s'intéresser seulement au profil qui détermine le nombre S , le chemin peut encore être décrit par la suite ordonnée de droite à gauche.

$$\gamma_1 = (-1/2 \ 1/2 \ -1/2 \ 1/2 \ -1/2 \ 1/2); \quad \gamma_2 = (-1/2 \ -1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ -1/2 \ 1/2)$$

Cette suite est appelée indicatif du chemin.

La représentation graphique d'un état propre de H^0 suit immédiatement : les états $|N_1\rangle$ et $|N_2\rangle$ choisis comme exemples sont représentés ci-dessous



Les recouplages successifs sont désignés par l'indicatif γ au départ de la ligne de propagation ascendante. Les lignes sont maintenant labellées par l'orbitale correspondante au lieu d'une spin-orbitale comme dans les diagrammes de la partie A.

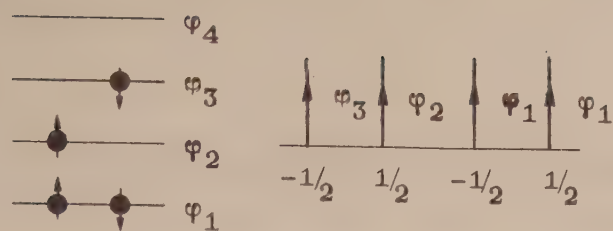
L'énergie de l'état ainsi représenté est toujours la somme des énergies de ses particules composantes; elle est indépendante de l'existence d'une combinaison de déterminants différents aussi bien que du mode de recouplage : Ici pour $|N_1\rangle$ ou $|N_2\rangle$ on a deux électrons sur φ_1 , un sur φ_2 , φ_3 , φ_4 et φ_5 et l'énergie vaut dans les deux cas

$$E^0(N) = 2 \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4 + \epsilon_5$$

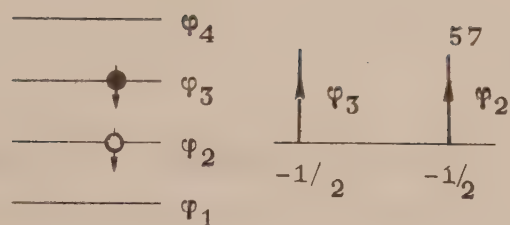
II.- Représentation graphique des états propres de H^0 en termes de trous et particules :

La représentation dite nombre d'occupation - branchement (NOB) utilise des diagrammes très semblables à ceux de A2. § III mais maintenant les flèches sur les niveaux ϵ_k désignent des nombres de branchement. Un trou a le nombre de branchement de l'électron annihilé. Supposons que deux orbitales φ_1 et φ_2 soient initialement saturées. La création d'un trou sur φ_2 avec $\Sigma = -1/2$ en représentation trou-particule équivaut à l'annihilation d'un électron d'une couche complète avec $\Sigma = -1/2$ en représentation NOB ordinaire, et il reste sur φ_2 dans la représentation NOB en trous et particules, un seul électron avec le nombre de branchement $1/2$. Les deux représentations graphiques de l'état (Ket) envisagé sont indiquées ci-dessous : le trou est toujours figuré par une ligne descendante. La justification algébrique de ceci est donnée dans [G3] article II.

NF



NOB ordinaire



NOB trou-particule

Le chemin de branchement et l'indicatif en représentation trou-particule sont dits réduits : l'indicatif réduit est inscrit sous le trait initial.

Remarque : Le signe de Σ est sans relation avec la nature de la particule ou du trou. Le spin total S d'un état est égal à :
 $S = \text{Somme algébrique des } \Sigma \text{ des particules} - \text{Somme algébrique des } \Sigma \text{ des trous.}$
 Il ne peut être négatif.

III.- Expression de l'énergie des états

En représentation NOB trou-particule, les énergies sont repérées par rapport à l'énergie de l'état de référence φ^0 . L'énergie d'un trou est négative.

L'énergie de l'état singulet ci-dessus $\varphi^* = \varphi_{2-3}^0$ est simplement :

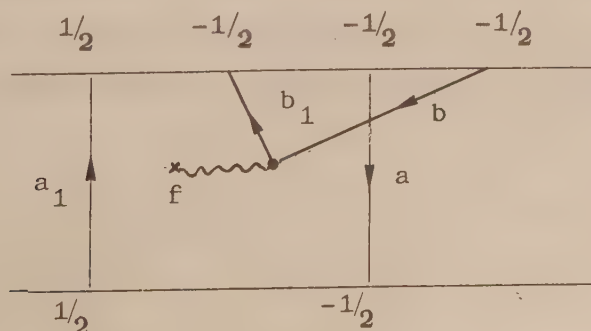
$$\begin{aligned} \text{Energie} &= E^0(\varphi^*) - E^0(\varphi^0) = \epsilon_3 - \epsilon_2 \\ &= \text{Somme algébrique des énergies des particules} \\ &\quad + \text{Somme algébrique des énergies des trous.} \end{aligned}$$

IV .- Effet d'un potentiel ou d'une interaction

a. Opérateur indépendant du spin

La représentation graphique est topologiquement semblable aux diagrammes en spin-orbitales. Le calcul d'un diagramme d'élément de matrice se fait de la manière suivante (voir [G3] article III) :

L'expression analytique du diagramme (par exemple l'élément de matrice représenté ci-dessous) est le produit de trois facteurs

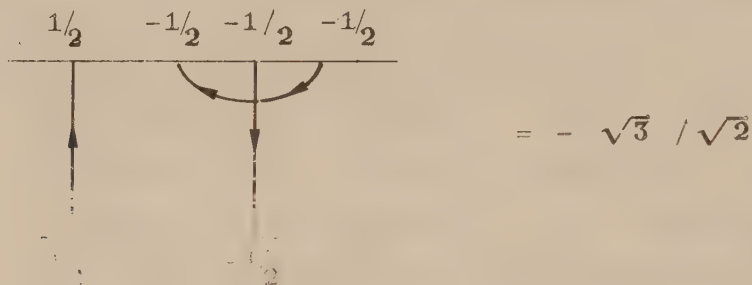


a, b sont des orbitales occupées
 a_1, b_1 des orbitales virtuelles.

1) Le vertex, ou élément de matrice de l'interaction proprement dite, avec son signe donné par les règles de Sandars (A2.§VI)

Dans l'exemple considéré f est indépendant du spin et la valeur de l'élément est $\langle b_1 | f | b \rangle$

2) Le diagramme de recouplage des spins où l'on inclut les signes de croisement. Pour un opérateur indépendant du spin, on obtient le diagramme des spins en supprimant les lignes d'interaction ainsi que les indices des orbitales. La valeur numérique obtenue est une fonction de la topologie du diagramme et des chemins de branchement du départ et de l'arrivée. Le processus algébrique du calcul est donné dans [G3] article III. (Le calcul a été entièrement programmé sur ordinateur). Dans notre exemple :



$$= - \sqrt{3} / \sqrt{2}$$

3) Les constantes de normalisation : Elles apparaissent lorsque les états (initiaux ou finaux) présentent des couches complètes. On montre que le coefficient de normalisation d'un état (bra ou ket) est :

$$N_c = \prod_c \left(\frac{2S_c + 1}{2S_c + 2} \right)^{1/2}$$

où S_c sont les spins totaux qui précèdent, dans le chemin de branchement, les diverses paires (trous ou particules) complètes.

Dans notre exemple ce cas ne peut se présenter que pour l'état final :

$$\text{Si } \begin{cases} a \neq b & N_{c1} = 1 \\ a \equiv b & N_{c1} = 1/\sqrt{2} \end{cases} \quad (S_c = 0)$$

$$\text{Si } \begin{cases} a_1 \neq b_1 & N_{c2} = 1 \\ a_1 \equiv b_1 & N_{c2} = \sqrt{3}/2 \end{cases} \quad (S_c = 1)$$

$$\text{et } N_c = N_{c1} N_{c2}$$

b. Les divers types de diagrammes qui apparaissent dans le cas d'une interaction biélectronique

On définit tout d'abord les états standard en plaçant à droite les trous, à gauche les particules, chacun des ensembles étant ordonné de droite à gauche en suivant l'ordre des énergies croissantes par exemple.

Considérons donc un opérateur biélectronique entre deux états $\emptyset$ et $\emptyset'$ de chemin de branchement γ et γ' .

Divers types d'interaction sont possibles :

α) $\emptyset$ n - excité, $\emptyset'$ n - excité.

$\alpha 1.)$ n_h ($= 0, 1, 2$) trous et n_p ($= 2, 1, 0$) particules interagissent : Ceci correspond au cas des diagrammes en échelle et l'expression associée à la figure ($\alpha 1$) est : (on note avec Roothaan $(p \ q \mid r \ s) = \langle p \ r \mid v \mid q \ s \rangle$, d'autre part $a \ b \dots$ représentent les trous, $a^* \ b^* \dots$ les particules).

$$(-1)^{n_h} N_c (a \ b \mid c^* \ d^*) \text{ DGOO }_{\gamma \gamma'} (A, B, C, D)$$

i) $(-1)^{n_h} (a b | c^* d^*)$ correspond au facteur contenant l'interaction (vertex)

ii) $DG00_{\gamma\gamma}$, correspond au facteur lié au diagramme des spins. $DG00_{\gamma\gamma}$, est simplement un élément de matrice de la permutation $(A...B)(C...D)$ multiplié par le signe des croisements; $(A...B)$ et $(C...D)$ sont des permutations cycliques des trous et/ou des particules.

iii) N_c est le coefficient de normalisation

$\alpha 2.)$ Interaction paire-paire : Les diagrammes en anneaux appartiennent à ce cas. L'expression associée à la figure (a2) est

$$N_c (a b^* | c d^*) DG11_{\gamma\gamma}, (A, B, C, D)$$

$DG11$ n'est plus maintenant une matrice permutation.

$\beta)$ $\emptyset$ n - excité, $\emptyset'$ (n + 1) - excité :

L'interaction est trou-trou ($n_h = 1$) ou particule-particule ($n_h = 0$) avec une création de paire. L'expression associée à la figure (b) est :

$$(-1)^{n_h} N_c (a b^* | c d) DG01_{\gamma\gamma}, (A, B, C, D)$$

$\gamma)$ $\emptyset$ (n + 1) - excité, $\emptyset'$ n - excité :

L'interaction est trou-trou ($n_h = 1$) ou particule-particule ($n_h = 0$) avec une annihilation de paire. L'expression associée à la figure (c) est

$$(-1)^{n_h} N_c (a b^* | c d) DG10_{\gamma\gamma}, (A, B, C, D)$$

δ) $\emptyset$ n - excité, $\emptyset'$ (n + 2) - excité :

C'est une interaction paire-paire avec création de deux paires. La figure (d) représente l'expression suivante :

$$N_c (a b^* | c d^*) \text{DGO2}_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

ε) $\emptyset$ (n + 2) - excité, $\emptyset'$ n - excité :

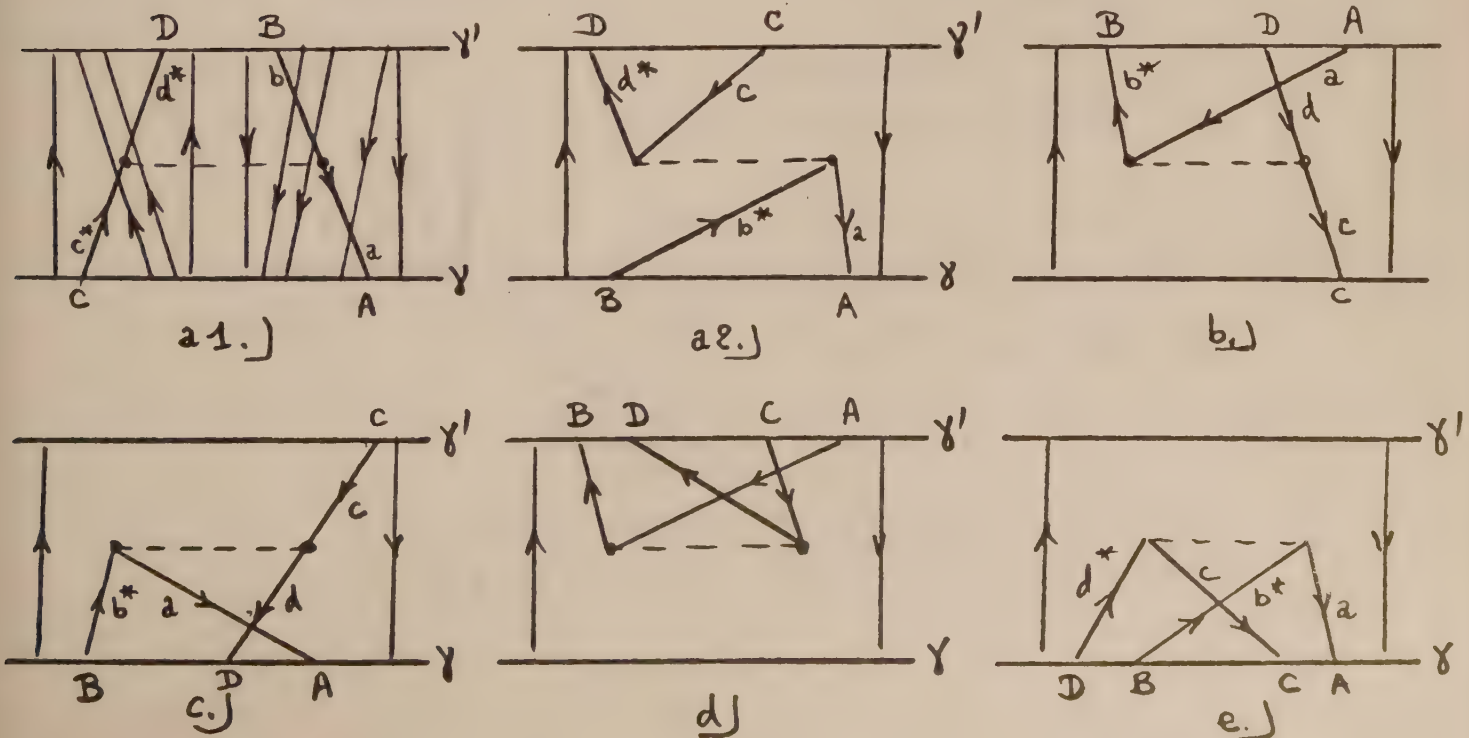
C'est une interaction paire-paire avec annihilation de deux paires. La figure (e) représente l'expression

$$N_c (a b^* | c d^*) \text{DG2O}_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

Les cas δ) et ε) apparaissent dans les diagrammes en anneaux.

Un programme DIAGR a été conçu pour le calcul de tous les éléments $\text{DGPQ}_{\gamma\gamma'}(A, B, C, D)$ où P est le nombre de paires annihilées et Q le nombre de paires créées.

Les diagrammes à une interaction (biélectronique) décrits ci-dessus sont des types suivants :



V.- Le calcul des diagrammes des ordres successifs de la perturbation

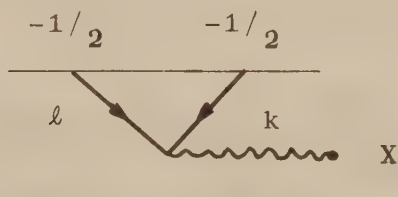
On calcule l'expression analytique correspondant à chacune des interactions apparaissant dans un terme d'ordre donné et on somme sur tous les états intermédiaires, ainsi pour

$$E^{(2)} = \sum_{I, \rho} \frac{\langle \phi_\rho | V | I_\rho \rangle \langle I_\rho | V | \phi_{\gamma'} \rangle}{E_\phi^0 - E_I^0}$$

on calcule $\langle \phi_\gamma | V | I_\rho \rangle$ et $\langle I_\rho | V | \phi_{\gamma'} \rangle$ qui sont d'un type décrit dans IV.b, et on somme sur ρ puis I .

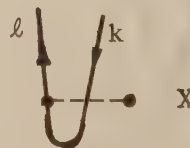
Exemple : Reprenons dans le détail le calcul de la force d'oscillateur : (cf. A2.X)

On a vu que X_{SoSi} est donné par la somme de diagrammes, écrit maintenant en états propres de S^2 (k et l sont des orbitales)

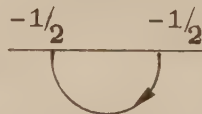


pour l'ordre zéro

qui donne $\langle l | x | k \rangle$ pour



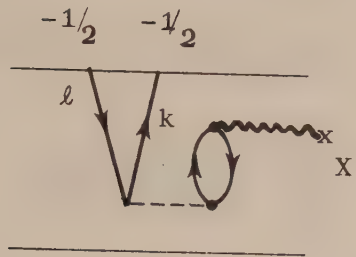
multiplié par $\sqrt{2}$ pour



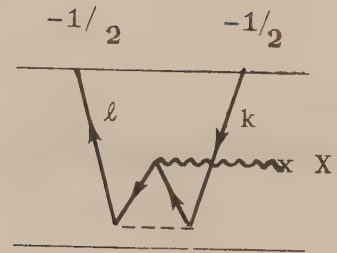
Le coefficient de normalisation est un.

Soit pour l'ordre zéro : $\sqrt{2} \langle l | x | k \rangle$

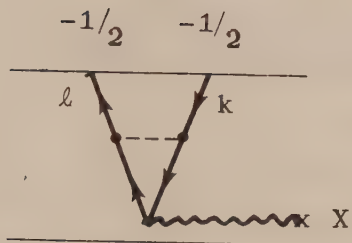
Pour l'ordre un, les diagrammes sont :



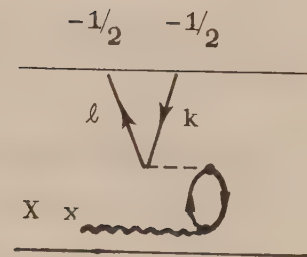
(A) +



(B)



(C) +



(D)

$$(A) \rightarrow \sum_{a,b} \frac{1}{\Delta E} \langle a | x | b \rangle (a b | k l) x (2 \sqrt{2})$$

$$(B) \rightarrow \sum_{a,b} \frac{1}{\Delta E} \langle a | x | b \rangle (b k | a l) x (-\sqrt{2})$$

$$(C) \rightarrow \sum_{\substack{a,b \\ \neq k,l}} \frac{1}{\Delta E}, \langle a | x | b \rangle (a k | b l) x (-\sqrt{2})$$

$$(D) \rightarrow \sum_{\substack{a,b \\ \neq (k,l)}} \frac{1}{\Delta E}, \langle a | x | b \rangle (a b | k l) x (2 \sqrt{2})$$

Naturellement si l'on prenait l'état final triplet on obtiendrait zéro :

$$\begin{array}{c} 1/2 \quad -1/2 \\ \text{---} \end{array} \quad = 0$$

Note : Définition des diagrammes en échelle et en anneaux :



Diagramme en échelle

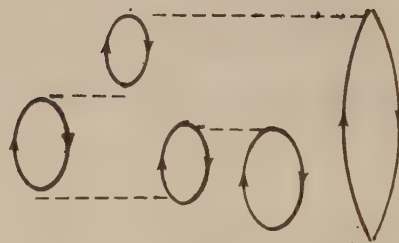


Diagramme en anneaux

Les diagrammes en échelle (ladder diagrams) sont les diagrammes les plus importants dans le cas des faibles densités de particules, les diagrammes en anneaux (ring diagrams) sont les plus importants dans le cas des fortes densités de particules. Ils apparaissent dans l'approximation de la phase aléatoire (Random phase approximation ou RPA) [M 7]. La physique moléculaire se situe malheureusement dans les densités intermédiaires. Des sommations partielles de certains diagrammes font intervenir ces types de diagramme. Par exemple le passage de la partition Möller-Plesset à celle d'Epstein-Nesbet peut se démontrer en effectuant la sommation de diagrammes en échelles faisant apparaître une série géométrique : C'est un changement de propagateur (voir par exemple [K 13] page 124)

	Page
C. <u>RECUEIL des ARTICLES</u>	65
C.1. <u>CONSTRUCTION DES FONCTIONS DE SPIN AU MOYEN D'INVARIANTS</u> <u>SPINORIELS</u>	65
C.2. <u>DUAL SPACE OPERATOR TECHNIQUE TO BUILD SYMMETRY ADAPTED</u> <u>WAVE FUNCTIONS</u>	65
I. Molecules with Abelian Symmetry Group.....	65
II. Occupation-branching-Number Representation for Molecules with Abelian Symmetry Groups.....	65
III. Perturbation treatment in the Occupation-Bran- ching Number representation.....	65
C.3. <u>SPIN DEPENDANT OPERATORS IN THE OCCUPATION BRANCHING NUM-</u> <u>BER REPRESENTATION</u>	65
D. <u>CONCLUSION</u>	66
E. <u>BIBLIOGRAPHIE GENERALE</u>	68

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Construction des fonctions de spin au moyen d'invariants spinoriels*. Note (*) de M. JEAN-FRANÇOIS GOUYET, présentée par M. Alfred Kastler.

Au lieu d'utiliser les matrices de représentation du groupe des permutations ⁽¹⁾ pour obtenir les fonctions d'onde de spin correspondant aux différentes multiplicités de spin, d'un système de N-fermions, on construit ici ces fonctions à partir des invariants spinoriels indiqués par Kramers ⁽¹⁾, suivant un processus très simple.

A. RAPPEL DE LA MÉTHODE DE KRAMERS ⁽¹⁾. — Un repère R étant choisi dans l'espace ordinaire, on désigne par α_i et β_i les deux composantes contravariantes relatives à R de l'état de spin d'un fermion (i) et par u et v les composantes covariantes d'un spineur. Un changement du repère induit une transformation unitaire sur ces coordonnées. Kramers a établi que :

— les opérateurs suivants sont invariants par toute rotation de R :

$$(A.1) \quad A_i = \alpha_i u + \beta_i v \quad \text{et} \quad D_i = \alpha_i \frac{\partial}{\partial v} - \beta_i \frac{\partial}{\partial u};$$

— si la quantité

$$(A.2) \quad 2S+1Z = \sum_M u^{S+M} v^{S-M} \varphi_M^S \quad \text{ou} \quad M \in [-S, S]$$

est invariante par rotation du repère R, alors les coefficients φ_M^S ($M = -S, \dots, S$) sont les vecteurs de base d'un état dont le spin total est S. Pour un système de N fermions, ce sont des polynômes homogènes vis-à-vis des variables α_i, β_i ($i = 1, \dots, N$).

Quand $S = N/2$, les $\varphi_M^{N/2}$ composent le produit invariant ci-après :

$$(A.3) \quad N+1Z = (\alpha_N u + \beta_N v) (\alpha_{N-1} u + \beta_{N-1} v) \dots (\alpha_1 u + \beta_1 v) = A_N A_{N-1} \dots A_1.$$

— Les φ_M^S correspondent à la valeur $S = (N/2) - n$ du spin total avec $0 \leq n \leq N/2$ composent l'invariant ci-après, relatif à un choix des entiers $j_1, j_2, \dots, j_n$, dont l'ordre est quelconque :

$$(A.4) \quad N+1-2nZ_{j_1, \dots, j_n} = D_{j_1} D_{j_2} \dots D_{j_n} \prod_{i \neq j_1, \dots, j_n} A_i.$$

Les fonctions $\varphi^{S, j_1, \dots, j_n}$ ainsi obtenues, pour différents systèmes d'entiers j_k ne sont ni orthogonales, ni même indépendantes, et le problème de la construction d'une base orthonormée se pose dans le sous-espace qu'elles engendrent.

B. CONSTRUCTION DES FONCTIONS DE SPIN. — Les permutations des N fermions transforment le vecteur d'état de spin du système et induisent dans le sous-espace précédent une représentation linéaire de S_N , groupe symétrique de N objets. Reprenons la méthode de Kramers de manière à construire une famille de vecteurs d'état qui constitue une base pour une

représentation de S_N . Plus précisément, ayant fixé S et M , il s'agit de choisir dans l'espace des $\varphi_M^{S, \gamma}$ de Kramers certains vecteurs $\psi_M^{S, \gamma}$ formant une base orthonormée vis-à-vis du produit scalaire hermitien.

B.1. *Construction par récurrence des $\psi_M^{S, \gamma}(N)$.* — Soit un système à $N-1$ fermions dont on suppose connus les vecteurs de spin $\psi_M^{S, \gamma}(N-1)$ qui composent l'invariant par rotation

$$(B.1) \quad {}^{2S+1}Z^\gamma(N-1) = \sum_M u^{S+M} v^{S-M} \psi_M^{S, \gamma}(N-1) \quad \text{avec } M \in (-S, +S).$$

Dans l'état de spin total S correspondant, les permutations d'électrons ont la représentation irréductible Y^S du groupe des permutations de $N-1$ objets S_{N-1} , dont le diagramme d'Young [cf. (2)] est figuré ci-dessous, et dont la dimension, donnée par le diagramme de branchement, est f_S^{N-1} :

$$(B.2) \quad Y^S \equiv \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \dots & \\ \hline & \dots & \\ \hline \end{array}$$

En outre, on peut associer l'invariant ${}^{2S+1}Z^\gamma(N-1)$ à l'un des f_S^{N-1} tableaux standards que nous désignerons par T_γ^S :

$$(B.3) \quad T_\gamma^S \equiv \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & \dots & \\ \hline & \dots & \\ \hline \end{array} \quad \gamma \in [1, f_S^{N-1}].$$

Si l'on ajoute un $N^{\text{ième}}$ fermion au système ainsi constitué, les deux valeurs possibles de la multiplicité fournissent nécessairement l'un des diagrammes suivants :

$$(B.4) \quad Y^{S+\frac{1}{2}} \equiv \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \dots & \\ \hline & \dots & \\ \hline \end{array} \quad \text{et} \quad Y^{S-\frac{1}{2}} \equiv \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \dots & \\ \hline & \dots & \\ \hline \end{array} \quad (S \neq 0).$$

— à $Y^{S+(1/2)}$ on fera correspondre l'invariant :

$$(B.5) \quad {}^{2S+2}Z^{A, \gamma}(N) = (\alpha_N u + \beta_N v) [{}^{2S+1}Z^\gamma(N-1)] = A_N \cdot {}^{2S+1}Z^\gamma(N-1).$$

En effet, cette expression est un polynôme invariant de degré $2S+1$ en u, v : il conduit aux fonctions notées $\psi_M^{S+(1/2), A, \gamma}$ qui correspondent de la manière indiquée ci-dessus au tableau standard :

$$T_{A, \gamma}^{S+\frac{1}{2}} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & \dots & N \\ \hline & \dots & \\ \hline \end{array}$$

Il se déduit de T_γ^S en ajoutant le carré $\boxed{N}$ à la première ligne à $Y^{S-(1/2)}$ ($S \neq 0$) on fera correspondre de même l'invariant

$$(B.6) \quad {}^{2S}Z^{D, \gamma}(N) = \left(\alpha_N \frac{\partial}{\partial v} - \beta_N \frac{\partial}{\partial u} \right) [{}^{2S+1}Z^\gamma(N-1)] = D_N \cdot {}^{2S+1}Z^\gamma(N-1),$$

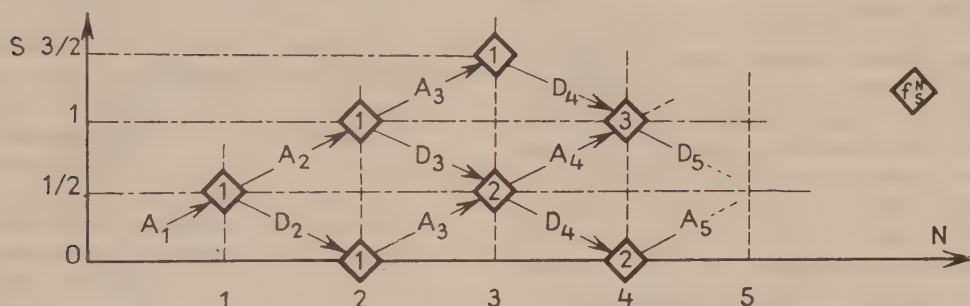
polynôme invariant de degré $2S-1$ en u, v qui conduit aux fonctions de spin notées $\psi_M^{S-(1/2), D, \gamma}$ et correspond au tableau standard :

$$T_{D, \gamma}^{S-\frac{1}{2}} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & \dots & \\ \hline & \dots & N \\ \hline \end{array}$$

Il se déduit de T_{γ}^S en ajoutant le carré $\boxed{N}$ à la seconde ligne; le cas $S = 0$ correspond à un diagramme à deux lignes égales. L'invariant est le degré 0 et l'application D_N donne un résultat nul; il n'existe pas de tableau dont la ligne inférieure soit plus longue que la supérieure.

La règle de construction est donc claire : ${}^{2S+1}Z^{\gamma}(N-1)$ étant l'invariant par rotation associé pour un S et un γ donnés, aux états de spin $\psi_M^{S,\gamma}(N-1)$, les états de base relatifs à N électrons de spin total $S + (1/2)$ et $S - (1/2)$ et de même M , se déduisent respectivement des nouveaux invariants ${}^{2S+1}Z^{A,\gamma}$ et ${}^{2S}Z^{D,\gamma}$ selon les formules (B.5) et (B.6).

Les indices γ sont alors tout naturellement définis par un chemin du diagramme de branchement aboutissant au point représentatif de l'invariant.



Cette désignation est en étroite correspondance avec celle de Yamanoichi ⁽³⁾ ($A \Leftrightarrow 1$ et $D \Leftrightarrow 2$) : à tout tableau d'Young standard T_{γ}^S correspond un invariant ${}^{2S+1}Z^{\gamma}$.

THÉORÈME. — Les $\psi_M^{S,\gamma}(N)$ forment, lorsque γ varie, une base pour la représentation $Y^{S,M}$ équivalente à Y^S , de $S(N)$. En effet, il existe f_s^N vecteurs de ce type; d'après le lemme d'orthogonalité ci-après, ils sous-tendent un espace de f_s^N dimensions et cet espace est unique, pour N , S et M fixés.

B.2. Construction de $\psi_M^{S,A,\gamma}(N)$ à partir des $\psi^{S-(1/2),\gamma}$. — Après identification des coefficients des monômes $u^{S+m}v^{S-m}$ dans (B.5), on obtient la relation de récurrence :

$$(B.7) \quad \psi_M^{S,A,\gamma}(N) = \alpha_N \psi_{M-\frac{1}{2}}^{S-\frac{1}{2},\gamma}(N-1) + \beta_N \psi_{M+\frac{1}{2}}^{S-\frac{1}{2},\gamma}(N-1).$$

Cette expression est toujours vérifiée à condition de poser

$$\psi_{S+\frac{1}{2}}^{S-\frac{1}{2},\gamma} = 0 \quad \text{et} \quad \psi_{-(S+\frac{1}{2})}^{S-\frac{1}{2},\gamma} = 0.$$

B.3. Construction des $\psi_M^{S,D,\gamma}(N)$ à partir des $\psi_M^{S+(1/2),\gamma}$. — L'identification conduit à

$$(B.8) \quad \psi_M^{S,D,\gamma}(N) = (S+1-M) \alpha_N \psi_{M-\frac{1}{2}}^{S+\frac{1}{2},\gamma}(N-1) - (S+1+M) \beta_N \psi_{M+\frac{1}{2}}^{S+\frac{1}{2},\gamma}(N-1).$$

Exemple :

$$\psi_{\frac{1}{2}}^{1, \text{BAA}} = \alpha \psi_0^{1, \text{AA}} - 2\beta_1^{1, \text{AA}} = \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha.$$

LEMME D'ORTHOGONALITÉ. — Les fonctions de spin $\psi_{\mathbf{M}}^{\mathbf{S}, \gamma}$ où $\mathbf{S}$ et $\mathbf{M}$ sont fixés, sont mutuellement orthogonales et de norme non nulle, au sens du produit scalaire hermitien.

La démonstration se fait par récurrence.

C. CONSTRUCTION PAR RÉCURRENCE DES MATRICES FORMANT DES REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES DU GROUPE S_N . — Suivant la méthode décrite dans (*) (p. 11), la récurrence est définie par le produit des transpositions :

$$(C.1) \quad (i, N) = (N, N-1) (i, N-1) (N, N-1) \quad (i=1, \dots, N-2)$$

et l'on trouve

$$(C.2) \quad (N, N-1) = \frac{1}{2S+1} \begin{pmatrix} \begin{array}{c|c|c|c} \text{DD} & \text{DA} & \text{AD} & \text{AA} \\ \hline 2S+1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 2(S+1) & 0 \\ \hline 0 & 2S & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 2S+1 \end{array} & \begin{array}{l} \text{DD} \\ \text{DA} \\ \text{AD} \\ \text{AA} \end{array} \end{pmatrix}$$

La représentation irréductible de S_N obtenue, n'est pas orthogonale.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(¹) H. A. KRAMERS, *Quantum mechanics*, Dover Publication, Inc., New-York, 1964.

(²) Voir par exemple M. HAMERMESH, *Group Theory*, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 1962, chap. 11, ou MESSIAH, *Mécanique quantique II*, 1960, app. D, § 18.

(³) T. YAMANOUCHI, *Proc. Math. Soc. Japan*, 19, 1937, p. 436.

(⁴) M. KOTANI, A. AMEMIYA, E. ISHIGURO et T. KIMURA, *Tables of molecular integrals*, Tokyo, Maruzen Co. Ltd., 1963.

(Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique,
17, rue Descartes, Paris, 5^e.)

Dual-Space-Operator Technique to Build Symmetry-Adapted Wave Functions. I. Molecules with Abelian Symmetry Group

J. F. Gouyet

Laboratoire de Physique J. Vignal, Ecole Polytechnique, Paris, France

(Received 9 July 1969)

A general method is described of building up open-shell multideterminant wave functions which are eigenfunctions of the spin operators S^2 and S_z . In the present case, that of a molecule with an Abelian symmetry group, the wave functions obtained are easily adapted for spatial symmetry. The matrix elements of the Hamiltonian are derived. The method gives a building up of the matrix elements of the irreducible representation $[n_1, n_2]$ symmetric groups which, as far as the author knows, is original. While many of the specific results are not new, the author believes that the presentation which he used is both new and interesting. This method will be extended later to more general cases.

INTRODUCTION

There exist many ways to build up symmetry-adapted molecular or atomic wave functions and also many types of symmetry within the framework of the Pauli principle. The simplest case is the one we are dealing with, i.e., the eigenfunctions of S^2 with an Abelian spatial symmetry group. Increasingly complex are the antisymmetrized eigenfunctions of J^2 ($j-j$ coupling), L^2 , S^2 ($L-S$ coupling), and S^2 with a non-Abelian spatial symmetry group.

The existing methods used in the problem of symmetry-adapted wave functions of S^2 are of two types: (i) those using the symmetric groups and constructing the eigenfunctions in a manner specific to S^2 , and (ii) those dealing with the S^2 problem as an example of a general procedure for obtaining covariant eigenfunctions. The method of Van Vleck, Serber, and Yamanouchi¹⁻³ is of type (i). These authors were the first to use matrix representations of the permutation groups to construct the wave functions corresponding to different multiplicities. Goddard⁴ used a similar procedure to derive eigenfunctions of S^2 which satisfy the Pauli principle. This author applied his method to a great number of problems: atoms, molecules, and solids. Of type (i) also is the use of Young's operator by Matsen.⁵ This, however, is limited to a small number of electrons. From the group-theory point of view, McIntosh⁶ discussed the symmetry-adapted functions belonging to the symmetric groups. The foregoing constructions deal specifically with the invariant S^2 . The Löwdin⁷ method, of type (ii), uses projection operators acting on Slater determinants to select the desired multiplicity; the Löwdin projection-operator method can be used for dynamic operators other than spin. It seems that the process is quite tedious; yet many useful applications have been given. Lefebvre and Prat⁸ used a rotational

projection operator, whereas Pratt⁹ derived eigenfunctions of S^2 using a spin-operator method. Löwdin's method was studied also by Rotenberg¹⁰ and Shapiro.¹¹ Another approach was given by Percus and Rotenberg¹² and by Harris and Pauncz.¹³

The method we present here is essentially algebraic and is closely related to annihilation and creation operators.¹⁴ In the case of S^2 , it also immediately gives the orthogonal standard representation of the permutation group, and is then connected with Yamanouchi symbols. The use of a dual space to construct spin eigenfunctions by means of spinor invariants is originally due to Kramers.^{15,16} This method has been applied by a few other authors: Wolfe,¹⁷ Brinkman,¹⁸ and Bijl.¹⁹ Orthogonal S^2 eigenfunctions with only integer coefficients have been given by the author²⁰ using D and A , Kramer's operators, and a very simple process.

I. BUILDING UP EIGENFUNCTIONS OF S^2

Generalities. Consider a system of electrons, the wave function of which is expanded in a set of spin orbitals $\psi^{i\sigma}(i)$, where i designates the number of an electron, ξ the set of quantum numbers of the spatial part, and $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ the spin state:

$$\psi^{i\sigma}(i) = \varphi^{\xi}(i) \chi^{\sigma}(i) \quad (1)$$

Then considering the $SU(2)$ group, we construct a vectorial space E on the complex field $\mathbb{C}$ of representations for this group, such as to be a direct sum of irreducible vectorial subspaces $E^{[S]}$ (one for each S , with $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$, corresponding then to the spin)²¹:

$$E = \bigoplus_S E^{[S]} \quad (2)$$

We then choose a basis set in each $E^{[S]}$,

$$|z_M^S\rangle, M = -S, -S+1, \dots, S \quad (3)$$

so that the spin states of an electron i are the components of a vector belonging to $E^{[1/2]}$:

$$^{[1/2]}\Theta(i) = \chi^\sigma(i) |z_i^{1/2}\rangle \quad (4)$$

[with the Einstein summation convention on the index $\sigma = \pm \frac{1}{2}$; (this convention will always be implicit in the following)]. In the same way, the spin states of an n -electron system for the values S and M are the components of a vector of $E^{[S]}$:

$$^{[S]}\Theta(1, 2, \dots, n) = \chi_S^M(1, \dots, n) |z_M^S\rangle. \quad (5)$$

It is useful to consider $E^{[S]}$ as a dual of the space with spin state S . $^{[S]}\Theta$ is then a duality bracket, that is, an invariant bilinear form (spinor invariants of Kramers). The χ_S^M are covariant irreducible tensors with respect to the $SU(2)_{\text{st}}$ transformations of states; the $|z_M^S\rangle$, contravariant irreducible tensors. $^{[S]}\Theta$ is invariant with respect to the $SU(2)_{\text{st}} \otimes SU(2)$ set of all the diagonal pairs $[(g, g) \in SU(2)_{\text{st}} \times SU(2)]$.

Introduction of operators in E . We now introduce the irreducible tensorial operators $[\hat{\Sigma}]^\dagger$ with respect to $E^{[1/2]}$, the components of which, for the basis $|z_i^{1/2}\rangle$, are²²

$$S_\sigma^{E\dagger}, \quad S_\sigma^{E\dagger}, \quad \sigma = \pm \frac{1}{2}. \quad (6)$$

They act in E and are such that for a vector $|z_M^S\rangle \in E^{[S]}$, we have by definition

$$S_\sigma^{E\dagger} |z_M^S\rangle = [S]^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S & M + \sigma \\ \sigma & M & S + \Sigma \end{pmatrix} |z_{M+\sigma}^{S+\Sigma}\rangle, \quad (7)$$

where $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & m_3 \\ m_1 & m_2 & j_3 \end{pmatrix}$

is a Clebsch-Gordan coefficient in a covariant form, and $[S] = 2S + 1$ is the dimension of the space $E^{[S]}$.

There exist two $[\hat{\Sigma}]^\dagger$ operators which effect the decomposition

$$\begin{aligned} E^{[1/2]} \otimes E^{[S]} &\rightarrow E^{[S+1/2]}, \quad \Sigma = +\frac{1}{2}, \\ E^{[1/2]} \otimes E^{[S]} &\rightarrow E^{[S-1/2]}, \quad \Sigma = -\frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Explicitly (7) gives

$$\begin{aligned} S_{1/2}^{1/2\dagger} |z_M^S\rangle &= (S+M+1)^{1/2} |z_{M+1/2}^{S+1/2}\rangle, \\ S_{-1/2}^{1/2\dagger} |z_M^S\rangle &= (S-M+1)^{1/2} |z_{M-1/2}^{S+1/2}\rangle, \\ S_{1/2}^{-1/2\dagger} |z_M^S\rangle &= (S-M)^{1/2} |z_{M+1/2}^{S-1/2}\rangle, \\ S_{-1/2}^{-1/2\dagger} |z_M^S\rangle &= -(S+M)^{1/2} |z_{M-1/2}^{S-1/2}\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Realization (Ref. 21) of the $S_\sigma^{E\dagger}$ operators in the polynomial space of two complex variables z_σ ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$). We denote $z_+ = z_{1/2}$; $z_- = z_{-1/2}$ and take for basis vectors in a space $E^{[S]}$ of homogeneous

polynomials with degree $2S$:

$$|z_M^S\rangle = \frac{z_+^{S+M} z_-^{S-M}}{[(S+M)!(S-M)!]^{1/2}} = \frac{z_+^{S+M} z_-^{S-M}}{N_{SM}}. \quad (10)$$

The $S_\sigma^{E\dagger}$ operators have the realizations

$$\begin{aligned} S_{1/2}^{1/2\dagger} &= z_+, \quad S_{-1/2}^{1/2\dagger} = z_-; \\ S_{1/2}^{-1/2\dagger} &= \frac{\partial}{\partial z_-}, \quad S_{-1/2}^{-1/2\dagger} = -\frac{\partial}{\partial z_+}. \end{aligned} \quad (11)$$

Application to the building up of the spin functions. We use a step-by-step method in which every spin function χ_S^M obtained for a given n -electron system and a given S and M corresponds to a path γ on the branching diagram, or equivalently, to a Yamanouchi symbol.^{1, 20} Hence the mapping $\Theta \leftarrow \gamma$ is one to one.

Suppose we have built up eigenfunctions in the case of a $(n-1)$ -electron system,

$$^{[\bar{S}]}\Theta_\gamma(1, \dots, n-1) = \chi_{\bar{S}}^{\bar{M}}(1, \dots, n-1) |z_{\bar{M}}^{\bar{S}}\rangle, \quad (12)$$

where $\bar{S}$ is the spin quantum number and $\bar{\gamma}$ distinguishes any eigenvectors degenerated with respect to $\bar{S}$. [A bar is used in the $(n-1)$ -electron systems; no bar in the n -electron systems.] If $\chi^n(n)$ is the spin state of the n th electron, to which is associated the vector

$$^{[1/2]}\Theta(n) = \chi^n(n) |z_n^{1/2}\rangle \in E^{[1/2]},$$

then the operator $[\Sigma_n]^\dagger$ corresponding to the foregoing vector is

$$\chi^n(n) S_{\sigma_n}^{E\dagger} \quad (13)$$

These operators are precisely equivalent to the Kramers's D_n and A_n operators¹⁸

$$A_n = \chi^n(n) S_{\sigma_n}^{1/2\dagger}, \quad D_n = \chi^n(n) S_{\sigma_n}^{-1/2\dagger}. \quad (14)$$

We will use the more concise notation

$$\chi^n(n) S_{\sigma_n}^{E\dagger} = S_{\chi_n}^{E\dagger}.$$

Applying these operators to $^{[\bar{S}]}\Theta_\gamma(1, \dots, n-1)$, we obtain

$$\begin{aligned} S_{\chi_n}^{E\dagger} ^{[\bar{S}]}\Theta_\gamma(1, \dots, n-1) &= \chi^n(n) \chi_{\bar{\gamma}}^{\bar{M}}(1, \dots, n-1) S_{\sigma_n}^{E\dagger} |z_{\bar{M}}^{\bar{S}}\rangle \\ &= \chi^n(n) \chi_{\bar{\gamma}}^{\bar{M}}(1, \dots, n-1) \\ &\quad \times [\bar{S}]^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \bar{S} & \bar{M} + \sigma \\ \sigma_n & \bar{M} & \bar{S} + \Sigma_n \end{pmatrix} |z_{\bar{M}+\sigma_n}^{\bar{S}+\Sigma_n}\rangle, \end{aligned}$$

that is to say,

$$S_{\chi_n(n)}^{E\dagger} ^{[\bar{S}]}\Theta_\gamma(1, \dots, n-1) = ^{[S]}\Theta_\gamma(1, \dots, n), \quad (15)$$

with $S = \bar{S} + \Sigma_n$, $\gamma = (\Sigma_n, \bar{\gamma})$, (16)

and $\chi_{\gamma\bar{\gamma}}^M(1, \dots, n) = [\bar{S}]^{1/2} \chi^n(n) \chi_{\bar{\gamma}}^{\bar{M}}(1, \dots, n-1)$

$$\times \left(\frac{1}{\sigma_n M} S | M \right). \quad (17)$$

It is now easy to build up the spin functions, starting from individual spin states:

$$\begin{aligned} {}^{[S]} \Theta_\gamma(1, \dots, n) &= S_{x(n)}^{E_n \uparrow} S_{x(n-1)}^{E_{n-1} \uparrow} \dots S_{x(1)}^{E_1 \uparrow} | z^0 \rangle \\ &= \chi^{E_n}(n) \chi^{E_{n-1}}(n-1) \dots \chi^{E_1}(1) \\ &\quad \times S_{\sigma_n}^{E_n \uparrow} S_{\sigma_{n-1}}^{E_{n-1} \uparrow} \dots S_{\sigma_1}^{E_1 \uparrow} | z^0 \rangle, \end{aligned} \quad (18)$$

where $|z^0\rangle$ is the vector generating $E^{[0]}$.

The index γ which distinguishes the Θ with identical S can be identified with the ordered set $\Sigma_n \Sigma_{n-1} \dots \Sigma_1$, that is to say, with a path γ on the branching diagram. S is simply given by

$$S = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_n. \quad (19)$$

(The branching diagram for $S=1$; $n=4$ is shown in Fig. 1.) The paths are

Adjoint operator of $S_\sigma^{E \uparrow}$. An inner Hermitian product is defined in E , such that

$$(z_{M'}^{S'} | z_M^S) = \delta^{SS'} \delta_{MM'}. \quad (20)$$

We show in Appendix A that the adjoint of $S_\sigma^{E \uparrow}$ is then

$$(S_\sigma^{E \uparrow})^\dagger = S_\sigma^E = (-1)^{E \cdot \sigma} S_{-\sigma}^{E \uparrow}. \quad (21)$$

Commutation relations $[S_{\sigma_1}^{E_1 \uparrow}, S_{\sigma_2}^{E_2 \uparrow}]$. These are trivial if one used the realizations (11):

$$[S_{\sigma_1}^{E_1 \uparrow}, S_{\sigma_2}^{E_2 \uparrow}] = \delta^{E_1 \cdot E_2, 0} \epsilon_{\sigma_1 \sigma_2}, \quad (22)$$

$$\text{where } \epsilon_{\sigma_1 \sigma_2} = (-1)^{1/2 - \sigma_1} \delta_{\sigma_1, -\sigma_2}, 0. \quad (23)$$

II. BUILDING UP OF DETERMINANTAL COMBINATION EIGENFUNCTIONS OF S^2

One first forms spin-orbital combinations, eigenfunctions of S^2 , using the preceding prescriptions:

$$\phi^{E_n \uparrow}(n) \dots \phi^{E_1 \uparrow}(1) S_{\sigma_n}^{E_n \uparrow} \dots S_{\sigma_1}^{E_1 \uparrow} | z^0 \rangle; \quad (24)$$

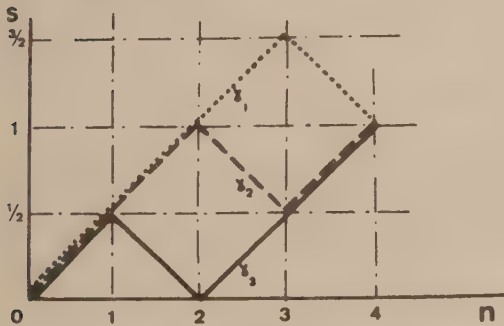


FIG. 1. Branching diagram for $S=1$ and $n=4$.

then, when antisymmetrized, the functions remain eigenfunctions of S^2 (S^2 commutes with the antisymmetrization operator):

$$\begin{aligned} {}^{[S]} \Psi_\gamma &= \phi_{\gamma S}^M | z_M^S \rangle \\ &= C_\gamma \alpha (\phi^{E_n \uparrow} \dots \phi^{E_1 \uparrow}) S_{\sigma_n}^{E_n \uparrow} \dots S_{\sigma_1}^{E_1 \uparrow} | z^0 \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

C_γ is a normalization constant, and $\alpha = (n!)^{-1} \sum_p \times (-1)^p p$, being the idempotent antisymmetrization operator (p is a permutation of the number of electrons).

III. RELATIONS BETWEEN THE DIFFERENT SCALAR PRODUCTS - REDUCED MATRIX ELEMENTS

The Hilbert space of the physical states is denoted by $\mathcal{E}$ and the scalar product in $\mathcal{E}$ is written $\langle | \rangle$. We consider the invariants $(A_{S_1}^{M_1}$ and $B_{S_2}^{M_2} \in \mathcal{E})$.

$${}^{[S_1]} A = A_{S_1}^{M_1} | z_{M_1}^{S_1} \rangle, \quad {}^{[S_2]} B = B_{S_2}^{M_2} | z_{M_2}^{S_2} \rangle \quad (26)$$

and the scalar product

$$\langle A_{S_1}^{M_1} | O_S | B_{S_2}^{M_2} \rangle,$$

where O_S is a tensorial irreducible operator acting in $\mathcal{E}$. The Wigner-Eckart theorem can be written²³:

$$\langle A_{S_1}^{M_1} | O_S^M | B_{S_2}^{M_2} \rangle = \begin{pmatrix} S_1 & M & M_2 \\ M_1 & S & S_2 \end{pmatrix} \langle A_{S_1} || O_S || B_{S_2} \rangle. \quad (27)$$

Considering then the unit operator w^S (with components w_M^S) such that $(z^{S_1} || w^S || z^{S_2}) = 1$ and using the Wigner-Eckart theorem in the space E :

$$\begin{aligned} (z_{M_1}^{S_1} | w_M^S | z_{M_2}^{S_2}) &= (-)^{2S_1} \begin{pmatrix} M_1 & S & S_2 \\ S_1 & M & M_2 \end{pmatrix} (z^{S_1} || w^S || z^{S_2}) \\ &= (-)^{2S_1} \begin{pmatrix} M_1 & S & S_2 \\ S_1 & M & M_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 & M & M_2 \\ M_1 & S & S_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (28)$$

The reduced matrix element in (27) is connected with the two scalar products above by the relation (where summation goes over M , M_1 , and M_2)

$$\begin{aligned} \langle A_{S_1}^{M_1} | O_S^M | A_{S_2}^{M_2} \rangle (z_{M_1}^{S_1} | w_M^S | z_{M_2}^{S_2}) \\ = (-)^{2S_1} \begin{pmatrix} S_1 & M & M_2 \\ M_1 & S & S_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 & S & S_2 \\ S_1 & M & M_2 \end{pmatrix} \\ \times \langle A_{S_1} || O_S || A_{S_2} \rangle = \langle A_{S_1} || O_S || A_{S_2} \rangle. \end{aligned} \quad (29)$$

Since the left-hand side depends only on

$${}^{[S_1]} A = A_{S_1}^{M_1} | z_{M_1}^{S_1} \rangle, \quad {}^{[S_2]} B = B_{S_2}^{M_2} | z_{M_2}^{S_2} \rangle, \quad {}^{[S]} O = O_S^M w_M^S; \quad (30)$$

we shall use the notation (30) in the reduced matrix elements, and (29) will be written

$$\begin{aligned} \langle A_{S_1}^{M_1} | O_S^M | B_{S_2}^{M_2} \rangle (z_{M_1}^{S_1} | w_M^S | z_{M_2}^{S_2}) \\ = \langle ({}^{[S_1]} A | {}^{[S]} O | {}^{[S_2]} B) \rangle = \langle A_{S_1} || O_S || B_{S_2} \rangle. \end{aligned} \quad (31)$$

Considering the fundamental relation to calculate the matrix elements, we suppose now that the states $A_{S_1}^{M_1}, B_{S_2}^{M_2}$ can be put in the form of linear combinations

$$A_{S_1}^{M_1} = a^\mu C_\mu^{S_1 M_1}, \quad B_{S_2}^{M_2} = b^\nu D_\nu^{S_2 M_2}, \quad a^\nu, b^\nu \in \mathcal{E},$$

and that there exists operators $\mathcal{C}_\mu^{S_1}$ and $\mathcal{D}_\nu^{S_2}$ in E such that

$$\mathcal{C}_\mu^{S_1} |z^0\rangle = C_\mu^{S_1 M_1} |z_{M_1}^{S_1}\rangle, \quad \mathcal{D}_\nu^{S_2} |z^0\rangle = D_\nu^{S_2 M_2} |z_{M_2}^{S_2}\rangle.$$

It has been proved in Appendix B that the reduced matrix elements take the form

$$\langle \langle [S_1] A | [S] O | [S_2] B \rangle \rangle = \langle a^\mu | O_S^M | b^\nu \rangle \times \langle z^0 | \mathcal{C}_\mu^{S_1 \dagger} w_M^S \mathcal{D}_\nu^{S_2} | z^0 \rangle. \quad (32)$$

IV. CALCULUS OF THE MATRIX ELEMENTS

Matrix elements of a polyelectronic symmetrical (Ref. 24) operator. Let O be a scalar polyelectronic symmetric operator acting on space coordinates. Then using (31) we can write

$$\begin{aligned} \langle \psi_{S'}^{M'} | O | \psi_S^M \rangle \\ = \delta^{M'M'} \delta_{SS'} [S]^{-1/2} \langle \langle [S_1] \Psi_{S'} | O | [S_1] \Psi_S \rangle \rangle, \end{aligned} \quad (33)$$

where $O = O w_0^0 = [S_{op}]^{-1/2} O$,

$$\begin{aligned} [S_1] \Psi_{S'} &= C_{S'} \alpha \{ \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} \} \prod_i (S_{\sigma_i}^{i_1 \dagger}), \\ [S_1] \Psi_S &= C_S \alpha \{ \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} \} \prod_i (S_{\sigma_i}^{i_1 \dagger}) | z^0 \rangle. \end{aligned}$$

Hence (32) gives

$$\begin{aligned} \langle \langle [S_1] \Psi_{S'} | O | [S_1] \Psi_S \rangle \rangle &= C_{S'}^* C_S [S]^{-1/2} \\ &\times \langle \alpha \{ \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} \} | O | \alpha \{ \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} \} \rangle \\ &\times \langle z^0 | S_{\sigma_1}^{i_1} \dots S_{\sigma_n}^{i_n} S_{\sigma_n}^{i_n \dagger} \dots S_{\sigma_1}^{i_1 \dagger} | z^0 \rangle. \end{aligned} \quad (34)$$

O is symmetric and does not act on spin space, so we obtain

$$\begin{aligned} \langle \alpha \{ \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} \} | O | \alpha \{ \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} \} \rangle \\ = \langle \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} | O | \alpha \{ \psi^{i_1 \sigma_1} \dots \psi^{i_1 \sigma_1} \} \rangle \\ = (n!)^{-1} \sum_p (-1)^p \langle \xi_n' \dots \xi_1' | O | p \xi_n \dots p \xi_1 \rangle \\ \times \prod_i \delta_{\sigma_i', p \sigma_i} \end{aligned}$$

after integration over spin. The last bracket is a concise form for

$$\langle \varphi^{i_n'} \dots \varphi^{i_1'} | O | p \langle \varphi^{i_n} \dots \varphi^{i_1} \rangle \rangle.$$

Now (34) becomes

$$\begin{aligned} \langle \langle [S_1] \Psi_{S'} | O | [S_1] \Psi_S \rangle \rangle &= [S]^{-1/2} (n!)^{-1} C_{S'}^* C_S \\ &\times \sum_p (-1)^p \langle \xi_n' \dots \xi_1' | O | p \xi_n \dots p \xi_1 \rangle \\ &\times \sum_{(\sigma)} \langle z^0 | S_{\sigma_1}^{i_1} \dots S_{\sigma_n}^{i_n} S_{\sigma_n}^{i_n \dagger} \dots S_{\sigma_1}^{i_1 \dagger} | z^0 \rangle \end{aligned}$$

It is demonstrated in Appendix D that

$$\begin{aligned} D_{S'}^{S, n}(p) &= (d_{S'}(n) d_S(n))^{-1/2} \sum_{(\sigma)} \langle z^0 | S_{\sigma_1}^{i_1} \dots S_{\sigma_n}^{i_n} \\ &\times S_{\sigma_n}^{i_n \dagger} \dots S_{\sigma_1}^{i_1 \dagger} | z^0 \rangle \end{aligned} \quad (35)$$

is a matrix element of the permutation p in the irreducible representation of $S(n)$ associated with the spin S . This representation is the standard one - i.e., orthogonal and with $\gamma = (\Sigma_n \dots \Sigma_1)$, $\gamma' = (\Sigma_n' \dots \Sigma_1')$, in a one-to-one correspondence with the Yamanouchi symbols. $d_\gamma(n)$ are products of dimensions along a path γ , on the branching diagram:

$$d_\gamma(n) = [\Sigma_1] \times [\Sigma_1 + \Sigma_2] \times \dots \times [\Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_n]. \quad (36)$$

Equation (34) finally becomes

$$\begin{aligned} \langle \langle [S_1] \Psi_{S'} | O | [S_1] \Psi_S \rangle \rangle &= C_{S'}^* C_S (d_{S'}(n) d_S(n))^{1/2} [S]^{-1/2} (n!)^{-1} \\ &\times \sum_p (-1)^p D_{S'}^S(p) \langle \xi_n' \dots \xi_1' | O | p \xi_n \dots p \xi_1 \rangle. \end{aligned} \quad (37)$$

This particular result can be easily connected with the Yamanouchi-Kotani^{1,3} and Goddard⁴ methods. Our $\sum_p (-1)^p D_{S'}^S(p)$ is a Wigner projection operator of the same kind as the one which Yamanouchi and Kotani denote by $\sum_p U_{km}^S(p)$ and Goddard as $\sum_\tau U_{\sigma\tau}^S$.

Normalization of $[S_1] \Psi_\gamma$ built up on an orthonormalized set of orbitals φ^{i_1} . Equation (37) can be written when all φ^{i_1} are singly occupied:

$$\begin{aligned} \langle \langle [S_1] \Psi_{S'} | [S_1] \Psi_S \rangle \rangle &= \delta_{S'S} |C_S|^2 d_S(n) / n! [S]^{1/2} \\ &= \delta_{S'S} [S]^{1/2}. \end{aligned}$$

Then we obtain

$$C_S = (n! [S] / d_S(n))^{1/2}. \quad (38)$$

In the case of c doubly occupied orbitals, the normalization constant is

$$C_S N_c \quad \text{with} \quad N_c = 2^{-c/2}. \quad (39)$$

(37) becomes

$$\begin{aligned} \langle \langle [S_1] \Psi_{S'} | O | [S_1] \Psi_S \rangle \rangle &= N_c N_c \sum_p (-1)^p D_{S'}^S(p) \\ &\times \langle \xi_n' \dots \xi_1' | O | p \xi_n \dots p \xi_1 \rangle. \end{aligned} \quad (40)$$

Creation and annihilation formalism. Using the creation and annihilation formalism, let $a^{\dagger\sigma}$ create the state φ^{σ} , and a^{σ} annihilate the same state; then a normalized n -electron determinantal product state is

$$a^{\dagger\sigma_1} \dots a^{\dagger\sigma_n} |O\rangle = (n!)^{1/2} \mathcal{G} \{ \varphi^{\sigma_1} \dots \varphi^{\sigma_n} \}.$$

Then we may define creation and annihilation operators which act simultaneously in the two dual spaces like

$$\mathfrak{A}^{\dagger\sigma} = a^{\dagger\sigma} S_{\sigma}^{\dagger} \text{ and its adjoint } \mathfrak{A}^{\sigma} = a^{\sigma} S_{\sigma}^{\sigma} \\ \mathfrak{A}^{\sigma} = (-1)^{E+\sigma} a^{\sigma} S_{-\sigma}^{-\dagger} = (-1)^{1/2+\sigma} \tilde{a}^{\sigma} S_{\sigma}^{-\dagger} \quad (41)$$

where $\tilde{a}^{\sigma}$ is the tensorial operator²⁵ associated with a^{σ} . This formalism will be developed in Paper II.

CONCLUSION

We have given a method for building up determinantal combinations, eigenfunctions of S^2 in the problem of n -electron Abelian molecules. Every combination obtained is directly associated with a path on the branching diagram. The wave functions, which are mutually orthogonal, are constructed by step-by-step application of irreducible tensorial operators $[\hat{S}]^{\dagger}$ acting in a dual space of the quantum state space. Being of a tensorial character, the process can be used to calculate the matrix elements of irreducible tensorial dynamic operators. We have given the matrix elements only for a symmetric scalar operator between two eigenstates. In this case, the matrix elements of irreducible standard representations of the permutation groups appear, and the commutation rules and contractions of the $[\hat{S}]^{\dagger}$ operators simplify their calculation. Moreover, the $[\hat{S}]^{\dagger}$ are closely connected with creation and annihilation techniques.

This formalism, using dual space operators, can be generalized to $(j-j)$ coupling and j^2 symmetry-adapted combinations of determinants. Graphs and mathematical apparatus of the theory of angular momentum²⁶ are then very useful. We hope this will be the object of a next paper.

ACKNOWLEDGMENTS

The author is indebted to Professor F. Teissier du Cros for many useful suggestions and criticism of the manuscript, and to Dr. A. Chakrabarti and F. Bayen for many valuable discussions.

APPENDIX A: ADJOINT OPERATOR OF $S_{\sigma}^{\dagger}$

Using $(A^{\dagger} z_{M'}^{\sigma'} | z_M^{\sigma}) = (z_{M'}^{\sigma'} | A z_M^{\sigma})$ for any S, S', M, M' to define the adjoint, we compare the scalar

products

$$(z_{M'}^{\sigma'} | S_{\sigma}^{\dagger} z_M^{\sigma}) = [S]^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S \\ \sigma & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M' \\ S' \end{pmatrix} \delta^{S'-S, E} \delta_{M'-M, \sigma},$$

$$(S_{-\sigma}^{-\dagger} z_{M'}^{\sigma'} | z_M^{\sigma}) = [S']^{1/2} \begin{pmatrix} -\sigma & M' \\ \frac{1}{2} & S' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ M \end{pmatrix} \delta^{S'-S, E} \delta_{M'-M, \sigma},$$

$$(-1)^{E+\sigma} (S_{-\sigma}^{-\dagger} z_{M'}^{\sigma'} | z_M^{\sigma}) = (z_{M'}^{\sigma'} | S_{\sigma}^{\dagger} z_M^{\sigma})$$

for any S, S', M, M' . Furthermore,

$$S_{\sigma}^{\dagger} = (-1)^{E+\sigma} S_{-\sigma}^{-\dagger}$$

APPENDIX B: DEMONSTRATION OF EQ. (32)

$$\text{If } [S_1] A = A S_1^{\dagger} | z_{M_1}^{\sigma_1} \rangle \equiv a^{\mu} c_{\mu}^{\sigma_1} | z^0 \rangle$$

$$\text{and } [S_2] B = B S_2^{\dagger} | z_{M_2}^{\sigma_2} \rangle \equiv b^{\nu} d_{\nu}^{\sigma_2} | z^0 \rangle,$$

then the reduced matrix elements can be written, using (29):

$$\begin{aligned} \langle [S_1] A | [S_1] O | [S_2] B \rangle \\ = \langle A S_1^{\dagger} | O S_2^{\dagger} | B S_2^{\dagger} \rangle (z_{M_1}^{\sigma_1} | w_M^{\sigma} | z_{M_2}^{\sigma_2}) \\ = \langle a^{\mu} | O S_2^{\dagger} | b^{\nu} \rangle \sum_{M_1, M_2} \langle z^0 | c_{\mu}^{\sigma_1} | z_{M_1}^{\sigma_1} \rangle \\ \times \langle z_{M_1}^{\sigma_1} | w_M^{\sigma} | z_{M_2}^{\sigma_2} \rangle \langle z_{M_2}^{\sigma_2} | d_{\nu}^{\sigma_2} | z^0 \rangle. \end{aligned}$$

Furthermore, we have

$$\begin{aligned} \sum_{M_2} | z_{M_2}^{\sigma_2} \rangle \langle z_{M_2}^{\sigma_2} | d_{\nu}^{\sigma_2} | z^0 \rangle \\ = \sum_{S_2^{\dagger} M_2^{\dagger}} | z_{M_2}^{\sigma_2} \rangle \langle z_{M_2}^{\sigma_2} | d_{\nu}^{\sigma_2} | z^0 \rangle = d_{\nu}^{\sigma_2} | z^0 \rangle, \end{aligned}$$

because $\sum_{S_2^{\dagger} M_2^{\dagger}} | z_{M_2}^{\sigma_2} \rangle \langle z_{M_2}^{\sigma_2} | = 1$. The same relation can be proved for S_1 , and (32) is demonstrated.

APPENDIX C: DEMONSTRATION OF

$$\sum_{\sigma} S_{\sigma}^{\dagger} S_{\sigma}^{\dagger} = \delta^{E, E'} [\Sigma + S_{op}]$$

Applying to an arbitrary $| z_M^{\sigma} \rangle$:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} S_{\sigma}^{\dagger} S_{\sigma}^{\dagger} | z_M^{\sigma} \rangle &= \sum_{\sigma} (-1)^{E+\sigma} S_{-\sigma}^{-\dagger} S_{\sigma}^{\dagger} | z_M^{\sigma} \rangle \\ &= [S]^{1/2} [S + \Sigma - \Sigma']^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S + \Sigma \\ \sigma & -M - \sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ M \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \sigma & -M - \sigma & M \\ \frac{1}{2} & S + \Sigma & S + \Sigma - \Sigma' \end{pmatrix} | z_M^{\sigma} \rangle \\ &\quad \text{(no summation on } M) \\ &= [S + \Sigma] \delta^{E, E'} \quad \text{(for any } S, M) \end{aligned}$$

and $\sum_{\sigma} S_{\sigma}^{L'} S_{\sigma}^{L''} = \delta^{L'L''} [\Sigma + S_{00}]$,

where S_{00} is an operator in E such that $S_{00} |z_M^S\rangle = S |z_M^S\rangle$. Note that the foregoing expression is nothing else than the coupling of two $[\hat{\Sigma}]^{\dagger}$ operators in their scalar component.

APPENDIX D: CONNECTION BETWEEN $D_{\gamma}^{S, n}(p)$ AND MATRIX ELEMENTS OF I.R. OF THE GROUP $S(n)$

(i) The $D_{\gamma}^{S, n}(p)$ form a representation of $S(n)$; that is to say,

$$\sum_{\gamma} D_{\gamma}^{S, n}(p) D_{\gamma}^{S, n}(q) = D_{\gamma}^{S, n}(pq) \quad p, q \in S(n).$$

In order to prove this, we use a summation formula on the Σ :

$$\begin{aligned} \sum_{s_i, \Sigma_{i+1}} S_{\sigma_{i+1}}^{L_{i+1} \uparrow} |z_{M_i}^{S_i}\rangle (z_{M_i}^{S_i})^{\dagger} S_{\sigma_{i+1}}^{L_{i+1}} \\ = \delta_{\sigma_{i+1}, \sigma_{i+1}} [S_{i+1}] |z_{M_{i+1}}^{S_{i+1}}\rangle (z_{M_{i+1}}^{S_{i+1}})^{\dagger} \end{aligned}$$

with $S_{i+1} = S_i + \Sigma_{i+1}$; $M_{i+1} = M_i + \sigma_{i+1}$,

which is easily demonstrated using (7) and the relation

$$\sum_j \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & |m\rangle \\ m_1 & m_2 & j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & m'_1 & m'_2 \\ m & j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}.$$

Then we have

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma} D_{\gamma}^{S, n}(p) D_{\gamma}^{S, n}(q) &= \sum_{(\sigma)} \sum_{(\sigma')} \frac{[d_{\gamma} d_{\gamma'}]^{-1/2}}{d_{\gamma}} \\ &\times (z^0 | S_{\sigma_1}^{L_1 \uparrow} \dots S_{\sigma_n}^{L_n \uparrow} S_{\sigma'_n}^{L_n \uparrow} \dots S_{\sigma'_1}^{L_1 \uparrow} | z^0) \\ &\times (z^0 | S_{\sigma'_1}^{L_1 \uparrow} \dots S_{\sigma'_n}^{L_n \uparrow} S_{\sigma_n}^{L_n \uparrow} \dots S_{\sigma_1}^{L_1 \uparrow} | z^0). \end{aligned}$$

Summation on γ is done as

$$\sum_{\gamma} = \sum_{\Sigma_n} \left(\sum_{\Sigma_{n-1}} \dots \left(\sum_{\Sigma_1} \text{ with } \sum_i \Sigma_i = S \right) \right)$$

and one obtains

$$\prod_{i=1}^n [S_i] \delta_{\sigma_i, \sigma'_i} = d_{\gamma} \prod_{i=1}^n \delta_{\sigma_i, \sigma'_i};$$

then

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma} D_{\gamma}^{S, n}(p) D_{\gamma}^{S, n}(q) &= \sum_{(\sigma, \sigma')} (d_{\gamma} d_{\gamma'})^{-1/2} \\ &\times (z^0 | S_{\sigma_1}^{L_1 \uparrow} \dots S_{\sigma_n}^{L_n \uparrow} S_{\sigma'_n}^{L_n \uparrow} \dots S_{\sigma'_1}^{L_1 \uparrow} | z^0) \\ &\times S_{\sigma'_1}^{L_1 \uparrow} \dots S_{\sigma'_n}^{L_n \uparrow} | z^0) \\ &= D_{\gamma}^{S, n}(pq). \end{aligned}$$

(ii) The matrices $D^S(p)$ are real because they are combinations of Clebsch-Gordan coefficients.

(iii) The matrices $D^S(p)$ are orthogonal:

$$\begin{aligned} D^S(p)^* &= \left\{ (d_{\gamma} d_{\gamma'})^{-1/2} \sum_{(\sigma)} (z^0 | \prod_i (S_{\sigma_i}^{L_i \uparrow}) \prod_i \right. \\ &\quad \left. \times (S_{\sigma'_i}^{L_i \uparrow}) | z^0) \right\}^* \\ &= \{ (d_{\gamma} d_{\gamma'})^{-1/2} \sum_{(\sigma)} (z^0 | \prod_i (S_{\sigma_i}^{L_i \uparrow}) \prod_i (S_{\sigma'_i}^{L_i \uparrow}) | z^0) \} \\ &= \{ (d_{\gamma} d_{\gamma'})^{-1/2} \sum_{(\sigma)} (z^0 | \prod_i (S_{\sigma_i}^{L_i \uparrow}) \prod_i (S_{\sigma'_i}^{L_i \uparrow}) | z^0) \} \\ &= \tilde{D}^S(p^{-1}). \end{aligned}$$

Thus $D^S(p)^{\dagger} D^S(p) = 1$.

Finally, the matrices $D^{\sigma}(p)$ are standard orthogonal irreducible representations of $S(n)$ corresponding to the partition $[\frac{1}{2}n + S, \frac{1}{2}n - S]$ of n .

¹S. Yamanouchi, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **18**, 623 (1936).

²R. Serber, Phys. Rev. **45**, 461 (1934).

³M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, and T. Kamura, *Table of Molecular Integrals*, 2nd ed (Maruzen Co., Ltd., Tokyo, 1963).

⁴W. A. Goddard III, Phys. Rev. **157**, 73 (1967); and following papers.

⁵F. A. Matsen, J. Phys. Chem. **68**, 3282 (1964).

⁶H. V. McIntosh, J. Math. Phys. **1**, 453 (1960).

⁷P.-O. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1509 (1955); and also *Advan. Phys.* **5**, 1 (1956); *Rev. Mod. Phys.* **34**, 520 (1962); **36**, 966 (1964).

⁸R. Lefebvre and R. Prat, Chem. Phys. Letters **1**,

388 (1967).

⁹G. W. Pratt, Phys. Rev. **92**, 278 (1953).

¹⁰A. Rotenberg, J. Chem. Phys. **39**, 512 (1963).

¹¹J. Shapiro, J. Math. Phys. **6**, 1680 (1965).

¹²F. E. Harris, *Advan. Quantum Chem.* **3**, (1966);

R. Pauncz, J. Chem. Phys. **43**, S69 (1965).

¹³J. K. Percus and A. Rotenberg, J. Math. Phys. **3**, 928 (1962).

¹⁴J. Schwinger, in *Quantum Theory of Angular Momentum*, edited by L. C. Biedenharn and H. Van Dam (Academic, New York, 1965), p. 229.

¹⁵H. A. Kramers, Proc. Roy. Soc. (London) **33**, 953 (1930); **34**, 956 (1931).

- ¹⁶H. A. Kramers, *Quantum Mechanics* (Dover, New York, 1964), Parts 61 and 76.
¹⁷H. C. Wolfe, *Phys. Rev.* **41**, 443 (1932).
¹⁸H. C. Brinkman, *Z. Physik* **79**, 753 (1932); and *Applications of Spinor Invariants in Atomic Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1956).
¹⁹D. Bijl, *Physica* **11**, 287 (1945).
²⁰J. F. Gouyet, *Compte Rend.* **265A**, 701 (1967).
²¹V. Bargmann, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 829 (1962).
²²We use the notation $S_{\sigma}^{\dagger}$, which includes spin creation and annihilation operators: We have the following connections with Schwinger (Ref. 14) and Bargman (Ref. 21)

operators:

$$S_{\sigma}^{1/2\dagger} = a_{\sigma}^{\dagger} = x_{\sigma}; \quad S_{\sigma}^{-1/2\dagger} = (-1)^{1/2-\sigma} a_{-\sigma} = (-1)^{1/2-\sigma} \frac{\partial}{\partial x_{-\sigma}}.$$

²³We have adopted the definition of Racah.

²⁴Here symmetrical is taken in the sense of "invariant by permutation of the electrons."

²⁵B. R. Judd, *Second Quantization and Atomic Spectroscopy* (Johns Hopkins U. P., Baltimore, 1967), Sec. 6.1.

²⁶A. P. Yutsis, I. B. Levinson, and V. V. Vanagas, *Mathematical Apparatus of the Theory of Angular Momentum* (Israel Program for Scientific Translations Ltd, 1962).

Dual-Space Operator Technique to Build Symmetry-Adapted Wave Functions. II. Occupation-Branching-Number Representation for Molecules with Abelian Symmetry Groups

J. F. Gouyet

Laboratoire d'Optique et Physique Moléculaire, Ecole Polytechnique, Paris, France

(Received 30 January 1970)

A treatment of molecular excited states in the second-quantization formalism, using the dual-space operator technique, is given. The open-shell configurations give degenerate multiplets which are easily described in what we call the occupation-branching-number representation. Equivalent mono-electronic and bielectronic operators are defined and a diagrammatic technique is developed. The method is at present restricted to molecules with Abelian symmetry groups. A linked-cluster theorem is finally proved.

I. INTRODUCTION

The field form of the perturbation theory, developed by Brueckner,¹ Goldstone,² and Hugenholtz³ has been successfully used in calculations of nuclear structure.⁴ The method has been recently applied to atomic and molecular problems mainly by Kelly,⁵ Cizek,⁶ Tolmachev,⁷ Sandars,⁸ and Malrieu.⁹ All these perturbation methods are only valid for single-determinant unperturbed states. However Kelly¹⁰ derives a linked-diagram expansion for the open-shell atoms by choosing an appropriate potential.

A general extension of the linked-diagram expansion for the degenerate states of a system of fermions has been given by Bloch and Horowitz¹¹; Brandow¹² has derived this expansion in the case of degenerate Brillouin-Wigner perturbation theory. The linked-diagram treatment of configuration interaction in open-shell atoms is given by Sandars.¹³

In the present work the problem of open-shell molecules is studied using the dual-space operator technique developed in Paper I. There now exist several degenerate zero-order determinantal states $|\Phi_\gamma^0\rangle$. The perturbation method followed by Sandars¹³ can then be used. The diagrams developed here which generalize the Goldstone or Sandars diagrams have a particular feature: Not only does a topological equivalence appear concerning the symmetry groups (of the same kind as the angular momentum diagrams of Yutsis and co-workers¹⁴), but there also exists a topological equivalence relative to the permutation group.

In Sec. II we define what we call the branching-coordinates representation; in Sec. III the definition of the occupation-branching-number representation is given. The equivalent mono-electronic and bielectronic operators are given in Sec. IV. In Sec. V the corresponding diagram-

matic technique is built up, and in Sec. VI we prove the linked-cluster theorem for the spin-independent Hamiltonian.

II. BRANCHING-COORDINATES REPRESENTATION

Let $\{\psi_i^{\epsilon_i \sigma_i}\}$ be an orthonormal complete set of mono-electronic wave functions (spin orbitals) and n_i the number of particles in the orbital ξ_i . Then, following the method used in Paper I¹⁵, we consider an $(n-1)$ -electron problem. The operators $S_\sigma^{\epsilon_i \dagger}$ act from $E^{[\bar{S}]}$, the dual space of states with total spin $\bar{S}$, into $E^{[S+\epsilon_i]}$ and are defined by the expression

$$S_\sigma^{\epsilon_i \dagger} |z_{\bar{M}}^{\bar{S}}\rangle = [\bar{S}]^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \bar{S} & M+\sigma \\ \sigma & \bar{M} \end{pmatrix} |z_M^S\rangle, \quad (1)$$

$|z_M^S\rangle$ being a basis set in an $E^{[S]}$ space.

The normalized wave function¹⁶ of an n -particle system, associated with the eigenvalue S and the branching path γ , can be written for ordered sets (ξ) of orbitals $\xi_n \cdots \xi_1$ and γ , of branching coefficients $\Sigma_n \cdots \Sigma_1$:

$$[S] \psi_\gamma(x) = \psi_{\gamma S}^M(x) |z_M^S\rangle, \quad (2)$$

$$[S] \psi_\gamma(x) = \left(\frac{n!}{d_\gamma(n) n_1! n_2! \cdots} \right)^{1/2} \times \alpha \left[\psi_i^{\epsilon_n \sigma_n}(x_n) \cdots \psi_i^{\epsilon_1 \sigma_1}(x_1) \right] \prod_i \left(S_{\sigma_i}^{\epsilon_i \dagger} \right) |z^0\rangle, \quad (3)$$

where $\alpha = (1/n!) \sum_p (-1)^p P$ is the idempotent antisymmetrizer, and $d_\gamma(n)$ the product of dimensions along the branching path γ .

III. OCCUPATION-BRANCHING-NUMBER REPRESENTATION

A state is defined by the occupation number of a couple $\xi_i \Sigma_i$ given in a standard order. That is to

say,¹⁷ we have

$$|N_p(\xi_p \Sigma_p) \cdots N_2(\xi_2 \Sigma_2) N_1(\xi_1 \Sigma_1)\rangle, \quad (4)$$

which is simply written $|N_p \cdots N_1\rangle$ or $|\{N\}\rangle$.

We introduce the operator $\mathfrak{A}^{\dagger E}$ which creates a state ξ with the branching coefficients Σ . By definition, we have

$$\mathfrak{A}^{\dagger E} |\{N\}\rangle = \{[S + \Sigma](n_i + 1)\}^{1/2} |1_E \{N\}\rangle, \quad (5)$$

where S is the total spin, $[S] = 2S + 1$, and n_i is the occupation of the orbital ξ of $|\{N\}\rangle$. $|1_E \{N\}\rangle$ is not generally in a standard order. A state $|\{N\}\rangle$ then has the simple form

$$|\{N\}\rangle = [d_r(n) n_1! n_2! \cdots]^{1/2} \mathfrak{A}^{\dagger n E_n} \cdots \mathfrak{A}^{\dagger 1 E_1} |0\rangle. \quad (6)$$

Decomposition of an operator $\mathfrak{A}^{\dagger E}$. $\mathfrak{A}^{\dagger E}$ acts simultaneously in this space $E = \oplus_S E^{[S]}$ and in the space of the occupation numbers

$$\mathfrak{A}^{\dagger E} = a^{\dagger \sigma} S_{\sigma}^E, \quad (\text{summation on } \sigma = \pm \frac{1}{2}) \quad (7)$$

where $a^{\dagger \sigma}$ is the usual creation operator of a spin orbital $(\xi \sigma)$.

Then we have

$$\begin{aligned} |\{N\}\rangle &= [d_r(n) n_1! n_2! \cdots]^{1/2} a^{\dagger n E_n} \cdots a^{\dagger 1 E_1} |0\rangle \\ &\times S_{\sigma_n}^{E_n} \cdots S_{\sigma_1}^{E_1} |0\rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

and $a^{\dagger n E_n} \cdots a^{\dagger 1 E_1} |0\rangle$ is simply a determinantal product of spin orbitals in the occupation-number representation. The adjoint of $\mathfrak{A}^{\dagger E}$ is then $\mathfrak{A}^E = a^{\dagger \sigma} S_{\sigma}^E$.

Scalar product and closure relation. In Appendix A, it is shown that the scalar product is given by

$$\langle \{N'\} | \{N\} \rangle = \delta_{N'N}, \quad (9)$$

$\{N\}$ and $\{N'\}$ being ordered; also shown is that the closure relation is

$$\sum_{\{N\}} |\{N\}\rangle \langle \{N\}| = 1. \quad (10)$$

Anticommutation relations. Since we know the anticommutation relations of the operators $a^{\dagger \sigma}$ and a^{σ} and the commutation relations of the S_{σ}^E and S_{σ}^E (see Paper I), it is easy to obtain the following anticommutation relations (Appendix B):

$$\{\mathfrak{A}^{\dagger E}, \mathfrak{A}^E\} = \delta^{E \cdot E', 0} (\xi^{\dagger} \xi)^0, \quad (11)$$

$$\{\mathfrak{A}^{\dagger E}, \mathfrak{A}^E\} = -\delta^{E \cdot E', 0} (\xi^{\dagger} \xi)^0, \quad (12)$$

$$\{\mathfrak{A}^{\dagger E}, \mathfrak{A}^E\} = \delta^{E \cdot E'} \{(-1)^{1/2-E} (\xi^{\dagger} \xi)^0 + \delta^{E E'} [S_{0p} - \Sigma]\}. \quad (13)$$

This last expression¹⁸ can also be put in the forms

$$\begin{aligned} \delta^{E E'} \{(-1)^{1/2-E} (\xi^{\dagger} \xi)^0 + \delta^{E E'} [S_{0p} + \Sigma]\} &= \delta^{E E'} \\ &\times \left\{ \frac{1}{2} (-1)^{1/2-E} [(\xi^{\dagger} \xi)^0 + (\xi^{\dagger} \xi)^0] + \delta^{E E'} [S_{0p}] \right\}. \end{aligned} \quad (13')$$

In the foregoing formula we have written

$$(\xi^{\dagger} \xi)^0 = \left(0 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right. \right) a^{\dagger \sigma} a^{\dagger \sigma'} = \epsilon_{\sigma \sigma'} a^{\dagger \sigma} a^{\dagger \sigma'}, \quad (14)$$

which is the creator of a pair coupled in a singlet, and

$$(\xi^{\dagger} \xi)^0 = \epsilon_{\sigma \sigma'} \bar{a}^{\dagger \sigma'} \bar{a}^{\dagger \sigma} = \epsilon_{\sigma \sigma'} a^{\dagger \sigma'} a^{\dagger \sigma}, \quad (15)$$

which is the annihilator of a pair coupled in a singlet. Its adjoint is

$$(\xi^{\dagger} \xi)^0 = -(\xi^{\dagger} \xi)^0, \quad (16)$$

and the two mixed creator annihilators coupled in a singlet are

$$(\xi^{\dagger} \xi)^0 = \epsilon_{\sigma \sigma'} \bar{a}^{\dagger \sigma'} a^{\dagger \sigma} = \delta_{\sigma \sigma'} a^{\dagger \sigma'} a^{\dagger \sigma}, \quad (17)$$

$$(\xi^{\dagger} \xi)^0 = \epsilon_{\sigma \sigma'} a^{\dagger \sigma} \bar{a}^{\dagger \sigma'} = -\delta_{\sigma \sigma'} a^{\dagger \sigma} a^{\dagger \sigma'}. \quad (18)$$

Operators $\mathfrak{B}$ and $\mathfrak{B}^{\dagger}$. We now define two new operators which will play an important role in the following:

$$\mathfrak{B}^{\dagger E} = [S_{0p}]^{-1/2} \mathfrak{A}^{\dagger E} = w \mathfrak{A}^{\dagger E}, \quad (19)$$

$$\mathfrak{B}^E = \mathfrak{A}^E [S_{0p}]^{-1/2} = \mathfrak{A}^E w, \quad (20)$$

where $w \equiv w_0 = [S_{0p}]^{-1/2}$. With these operators a state $|\{N\}\rangle$ can be written:

$$|\{N\}\rangle = (n_1! \cdots n_n!)^{-1/2} \mathfrak{B}^{\dagger n E_n} \cdots \mathfrak{B}^{\dagger 1 E_1} |0\rangle, \quad (21)$$

$$\mathfrak{B}^{\dagger E} |\{N\}\rangle = (n_i + 1)^{1/2} |1_E \{N\}\rangle. \quad (22)$$

IV. EQUIVALENT OPERATORS IN THE OCCUPATION-BRANCHING-NUMBER REPRESENTATION

Operator number. If we consider the operator $\sum_E \mathfrak{A}^{\dagger E} \mathfrak{A}^E$, we have

$$\sum_E \mathfrak{A}^{\dagger E} \mathfrak{A}^E = a^{\dagger \sigma} a^{\dagger \sigma'} \sum_E S_{\sigma}^E S_{\sigma'}^E.$$

We have proved in Appendix C that

$$\sum_E S_{\sigma}^E S_{\sigma'}^E = \sum_E S_{\sigma}^E S_{\sigma'}^E = \delta_{\sigma \sigma'} [S_{0p}].$$

Hence we have

$$\begin{aligned} \sum_E \mathfrak{A}^{\dagger E} \mathfrak{A}^E &= \delta_{\sigma \sigma'} a^{\dagger \sigma} a^{\dagger \sigma'} [S_{0p}] \\ &= (\mathfrak{N}_1^{1/2} + \mathfrak{N}_{-1/2}) [S_{0p}] = \mathfrak{N}_t [S_{0p}], \end{aligned}$$

where $\mathfrak{X}_{\xi\sigma}$ is the operator number of the spin orbital $(\xi\sigma)$ and $\mathfrak{X}_{\xi}$ of the orbital ξ . Finally we have

$$\mathfrak{X}_{\xi} = -(\xi^{\dagger}\xi)^0 = \sum_{\sigma} \mathfrak{G}^{\xi\sigma\dagger} \mathfrak{G}^{\xi\sigma}, \quad (23)$$

$$\mathfrak{X} = \sum_{\xi} \mathfrak{X}_{\xi} = -\sum_{\xi} (\xi^{\dagger}\xi)^0 = \sum_{\xi\sigma} \mathfrak{G}^{\xi\sigma\dagger} \mathfrak{G}^{\xi\sigma}. \quad (24)$$

Monoelectronic operators. In the occupation-number representation, a mono-electronic spinless operator $F = \sum_i f(i)$ is expressed as

$$\begin{aligned} F &= \sum_{i\sigma, i'\sigma'} \langle \xi' \sigma' | f | \xi \sigma \rangle a^{\dagger i' \sigma'} a^{i \sigma} \\ &= \sum_{i i'} \langle \xi' | f | \xi \rangle a^{\dagger i' \sigma'} a^{i \sigma} \delta_{\sigma' \sigma}. \end{aligned}$$

In the occupation-branching-number representation we obtain

$$\delta_{\sigma' \sigma} = \sum_{\mathbf{L}} \mathbf{S}_{\sigma'}^{\mathbf{L}\dagger} \mathbf{S}_{\sigma}^{\mathbf{L}} [\mathbf{S}_{\sigma}]^{-1},$$

so that

$$F = \sum_{i i' \mathbf{L}} \langle \xi' | f | \xi \rangle \mathfrak{G}^{\mathbf{L} \prime \dagger} \mathfrak{G}^{\mathbf{L}}. \quad (25)$$

Bielelectronic operators. In the occupation-number representation a bielelectronic spinless operator equal to $\frac{1}{2} \sum_{i,j} g(i, j)$ now approaches

$$\frac{1}{2} \sum_{(i)(j)} \langle \xi_1' \sigma_1' \xi_2' \sigma_2' | g | \xi_1 \sigma_1 \xi_2 \sigma_2 \rangle a^{\dagger i_1' \sigma_1'} a^{\dagger i_2' \sigma_2'} a^{i_1 \sigma_1} a^{i_2 \sigma_2}$$

or equals

$$\frac{1}{2} \sum_{(i)} \langle \xi_1' \xi_2' | g | \xi_1 \xi_2 \rangle a^{\dagger i_1' \sigma_1'} a^{\dagger i_2' \sigma_2'} a^{i_1 \sigma_1} a^{i_2 \sigma_2} \delta_{\sigma_1' \sigma_1} \delta_{\sigma_2' \sigma_2}.$$

In the occupation-branching representation, using

$$\begin{aligned} \delta_{\sigma_1' \sigma_1} \delta_{\sigma_2' \sigma_2} &= \sum_{\mathbf{L}_1} w \mathbf{S}_{\sigma_1'}^{\mathbf{L}_1 \dagger} \delta_{\sigma_2' \sigma_2} \mathbf{S}_{\sigma_1}^{\mathbf{L}_1} w \\ &= \sum_{\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2} w \mathbf{S}_{\sigma_1'}^{\mathbf{L}_1 \dagger} w \mathbf{S}_{\sigma_2'}^{\mathbf{L}_2 \dagger} \mathbf{S}_{\sigma_2}^{\mathbf{L}_2} w \mathbf{S}_{\sigma_1}^{\mathbf{L}_1} w, \end{aligned}$$

we approach

$$\frac{1}{2} \sum_{(i)(j)} \langle \xi_1' \xi_2' | g | \xi_1 \xi_2 \rangle \mathfrak{G}^{\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2 \dagger} \mathfrak{G}^{\mathbf{L}_2} \mathfrak{G}^{\mathbf{L}_1} \mathfrak{G}^{\mathbf{L}_2} \mathfrak{G}^{\mathbf{L}_1}. \quad (26)$$

The generalization to polyelectronic operators is, as one can see, very easy.

Fermi and excited states. The normalized Fermi state of an n -electron problem (n even), where all the orbitals are doubly occupied below the Fermi level, is

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= (1/\sqrt{2})^n \mathfrak{G}^{(h_n-1/2)\dagger} \mathfrak{G}^{(h_n-1/2)} \dots \mathfrak{G}^{(h_2-1/2)\dagger} \mathfrak{G}^{(h_2-1/2)} \\ &\times \mathfrak{G}^{(h_1-1/2)\dagger} \mathfrak{G}^{(h_1-1/2)} |0\rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

Or, using the following singlet-pair creators

$$(k_i^{\dagger})^{0\dagger} = \frac{1}{2} (k_i^{\dagger} k_i)^0, \quad (28)$$

one obtains

$$|\Phi_0\rangle = (k_n^{\dagger})^{0\dagger} \dots (k_2^{\dagger})^{0\dagger} (k_1^{\dagger})^{0\dagger} |0\rangle. \quad (27')$$

All the excited states with a given multiplicity are then obtained from $|\Phi_0\rangle$. For instance,

$$|\Phi\rangle = \mathfrak{G}^{u\mathbf{L}_u\dagger} \mathfrak{G}^{v\mathbf{L}_v\dagger} w \mathfrak{G}^{l\mathbf{L}_l} \mathfrak{G}^{k\mathbf{L}_k} |\Phi_0\rangle,$$

with k, l belonging to the occupied orbitals and u, v to the virtual orbitals, is an excited state with the total spin

$$S = \Sigma_u + \Sigma_v - \Sigma_k - \Sigma_l,$$

obtained by excitation of k and l to u and v . The operator w is introduced for normalization.

Scalar product of two excited states. Considering the two excited states

$$\begin{aligned} |\Phi\rangle &= \mathfrak{G}^{u\mathbf{L}_u\dagger} \dots \mathfrak{G}^{m_1\mathbf{L}_1\dagger} w \mathfrak{G}^{l\mathbf{L}_l} \dots \mathfrak{G}^{l_1\mathbf{L}_1} |\Phi_0\rangle, \\ |\Phi'\rangle &= \mathfrak{G}^{u'\mathbf{L}_{u'}\dagger} \dots \mathfrak{G}^{m_1'\mathbf{L}_{1'}\dagger} w \mathfrak{G}^{l'\mathbf{L}_{l'}} \dots \mathfrak{G}^{l_1'\mathbf{L}_{1'}} |\Phi_0\rangle, \end{aligned}$$

Appendix D shows that

(i) If there exists no permutation P such that

$$(m_1' \dots m_1' l_1' \dots l_1') = P(m_1 \dots m_1 l_1 \dots l_1), \quad (29)$$

then

$$\langle \Phi' | \Phi \rangle = 0.$$

(ii) If P exists (then $a=b$), we have

$$\langle \Phi' | \Phi \rangle = (-1)^{\Lambda' - \Lambda} (-1)^P D_{\gamma\gamma'}(P), \quad (30)$$

where

$$\Lambda = \Lambda_1 + \dots + \Lambda_a, \quad \Lambda' = \Lambda_1' + \dots + \Lambda_a',$$

γ is the branching path

$$\gamma = \Sigma_a, \dots, \Sigma_1, -\Lambda_a, \dots, -\Lambda_1,$$

$$\gamma' = \Sigma_a', \dots, \Sigma_1', -\Lambda_a', \dots, -\Lambda_1',$$

and $D_{\gamma\gamma'}(P)$ is a matrix element of the permutation P in the irreducible representation associated with S_a as one can see in Paper I (Ref. 15).

V. DIAGRAMMATIC REPRESENTATIONS

A diagrammatic representation can now be defined, which is a kind of generalization of Goldstone diagrams.² (i) The state $|\Phi_0\rangle$ is represented by no line. (ii) The excited state $|\Phi\rangle$ is represented by Fig. 1. Each line is only associated with an orbital; the branching coefficient is given at its extremity. (iii) The scalar product $\langle \Phi' | \Phi \rangle$ is written graphically in Fig. 2. (iv) The action of a bielelectronic operator on $|\Phi\rangle$ is as follows. The action of

$$V = \frac{1}{2} \sum_{(i)(j)} \langle \xi_i \xi_j' | v | \xi_i \xi_j \rangle \mathcal{O}^{\xi_i \xi_j' \dagger} \mathcal{O}^{\xi_i \xi_j \dagger} \mathcal{O}^{\xi_i \xi_j \dagger} \mathcal{O}^{\xi_i \xi_j' \dagger}$$

depends on the presence or absence of ξ_1 and ξ_2 in $|\Phi\rangle$. We only give here some particular scalar products involving V . For instance, Fig. 3 gives the contribution $-D_{\gamma\gamma'}^S(mn)\langle pq|v|mn\rangle$. In particular in Fig. 4, A is the exchange integral upon the orbitals m and n with a minus sign: $-\langle mn|v|nm\rangle$, and B is the permutation diagram $D_{\gamma\gamma'}^S(mn)$ for the transposition (mn) .

The diagrams involving ξ_1 or ξ_2 belonging to $|\Phi_0\rangle$ are more special, for instance Fig. 5 gives the term

$$\langle km|v|mn\rangle (-1)^{1/2-L_k} D_{\gamma\gamma'}^S(kmn),$$

γ being issued from γ_1 by adding $-\Sigma_k$ in position k , γ' being issued from γ_2 by subtracting Σ_k , and (kmn) the permutation associated with the graph. However, there exist cases where the coefficient associated with the graph is not a matrix element of a permutation.

VI. DEGENERATE-LINKED-DIAGRAM PERTURBATION THEORY

Let H^0 be the usual first-order Hamiltonian, sum of single-particle operators $h(i)$:

$$H^0 = \sum_{i=1}^n h(i), \quad (31)$$

$$h(i)\varphi^t(i) = \epsilon_i \varphi^t(i). \quad (32)$$

Then the exact molecular Hamiltonian is written

$$H = H^0 + H^1. \quad (33)$$

The operators are defined in the occupation-branching-number representation. There are now several degenerate zero-order determinantal states $|\Phi_\gamma^0\rangle$:

$$H^0|\Phi_\gamma^0\rangle = E^0|\Phi_\gamma^0\rangle, \quad (34)$$

Φ_γ^0 being one of the excited states with branching path γ previously defined. The projector P^0 on the degenerate space $\mathcal{S}^0$ for the eigenvalue E^0 is

$$P^0 = \sum_\gamma |\Phi_\gamma^0\rangle \langle \Phi_\gamma^0|, \quad Q^0 = 1 - P^0. \quad (35)$$

Q^0 is the projector on $\mathcal{S}^{0\perp}$ orthogonal with $\mathcal{S}^0$. We attempt to find a perturbed function

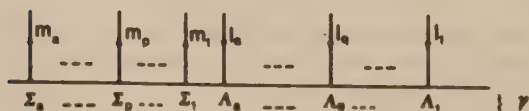


FIG. 1. Representation of a ket $|\Phi\rangle$.

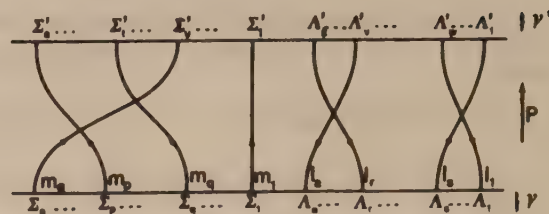


FIG. 2. Diagrammatic representation of a scalar product $\langle\Phi'|\Phi\rangle$, P being the permutation between the orbitals of $|\Phi\rangle$ and $|\Phi'\rangle$.

$$|\Psi_\alpha\rangle = S|\Psi_\alpha^0\rangle, \quad (36)$$

$$|\Psi_\alpha^0\rangle = \sum_\gamma |\Phi_\gamma^0\rangle \langle (\Psi_\gamma^0|\Psi_\alpha^0)\rangle, \quad (37)$$

which satisfies the Schrödinger equation

$$H|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle, \quad (38)$$

where

$$S = \sum_{n=0}^\infty S_n; \quad (39)$$

and S_n is given by the recursion formula

$$S_n P^0 = \frac{Q^0}{a} H^1 S_{n-1} P^0 - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{Q^0}{a} S_m P^0 H^1 S_{n-m-1} P^0, \quad (40)$$

with

$$(Q^0/a) = Q^0[1/(E^0 - H^0)] Q^0.$$

Linked-diagram expansion. A term $(Q^0/a)S_m P^0 \times H^1 S_{n-m-1} P^0$ is described by a sum of diagrams of a type given by Fig. 6. There exist in general several lines belonging to the zero-order states which join the two parts (Fig. 6). Some of them are unlinked (Fig. 7) and disappear with unlinked elements of $(Q^0/a)H^1 S_{n-1} P^0$.

The other terms also disappear if one introduces, in S_n , backward diagrams¹³ (Fig. 8). Then we have

$$S_n = \sum_{\text{linked + backwards}} \frac{Q^0}{a} H^1 S_{n-1}. \quad (41)$$

VII. CONCLUSION

In this paper we have built up a linked-cluster expansion for open-shell molecules with Abelian symmetry, which automatically separates the different degenerate multiplets.

Each line of the diagrams is indexed with the

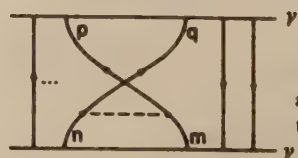


FIG. 3. Matrix element $\langle pq|v|mn\rangle \cdot D_{\gamma}^S(mn)$ for a transposition (mn) between the orbitals.

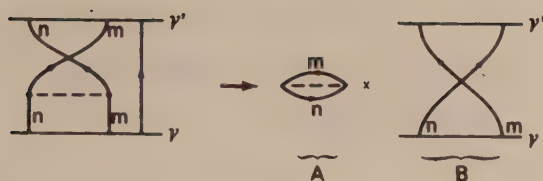


FIG. 4. A particle-particle exchange term

$$K_{mn} \cdot D_{\gamma, \gamma}^S(mn).$$

orbitals species and not with the spin orbitals as it usually occurs. The classical topological equivalence between Feynman and Yutsis diagrams is generalized to an equivalence with permutation diagrams. The next papers will concern molecules with non-Abelian symmetry groups and physical applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The author is indebted to Professor F. Teissier du Cros for helpful suggestions and encouragements, and to Dr. M. Boiteux for many valuable discussions.

APPENDIX A

Scalar product. The scalar product is

$$\langle (\{N'\} | \{N\}) \rangle = [d_{\gamma}(n') d_{\gamma}(n) n_1! n_2! \dots n_1! n_2! \dots]^{-1/2} \\ \times \langle (0 | \mathcal{A}^{\xi'_1 \sigma'_1} \dots \mathcal{A}^{\xi'_n \sigma'_n} \mathcal{A}^{\xi_n \sigma_n} \dots \mathcal{A}^{\xi_1 \sigma_1} | 0) \rangle.$$

The last bracket can be expressed as

$$\langle 0 | \mathcal{A}^{\xi'_1 \sigma'_1} \dots \mathcal{A}^{\xi'_n \sigma'_n} \mathcal{A}^{\xi_n \sigma_n} \dots \mathcal{A}^{\xi_1 \sigma_1} | 0 \rangle \\ \times (z^0 | \mathcal{S}_{\sigma'_1}^{E'_1} \dots \mathcal{S}_{\sigma'_n}^{E'_n} \mathcal{S}_{\sigma_n}^{E_n} \dots \mathcal{S}_{\sigma_1}^{E_1} | z^0) \\ = \delta_{nn} \prod_i \delta^{\xi'_i \xi_i} \delta^{\sigma'_i \sigma_i} (n_1! n_2! \dots) (z^0 | \mathcal{S}_{\sigma'_1}^{E'_1} \dots \mathcal{S}_{\sigma'_1}^{E'_1} | z^0).$$

(The ξ_i and ξ'_i are in a standard order.)

Using

$$\prod_j \delta^{\sigma'_j \sigma_j} (z^0 | \mathcal{S}_{\sigma'_1}^{E'_1} \dots \mathcal{S}_{\sigma'_1}^{E'_1} | z^0) = \delta_{\gamma\gamma'} d_{\gamma}(n),$$

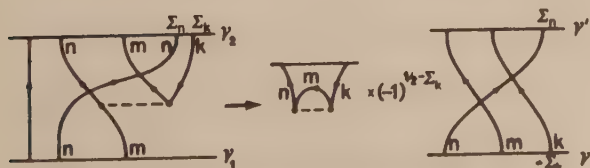
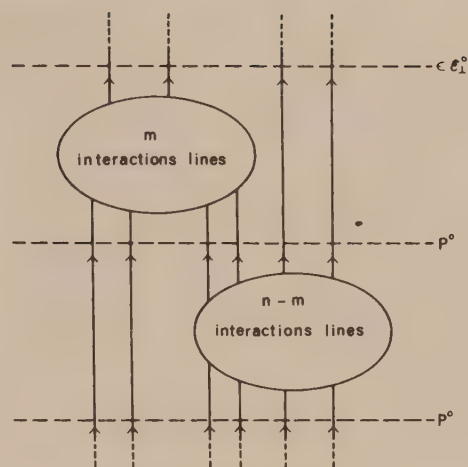


FIG. 5. The case of a diagram with a hole, which can still be associated with a permutation diagram.

FIG. 6. Example of linked diagram which disappears in S_n .

we finally obtain

$$\langle (\{N'\} | \{N\}) \rangle = \prod_i \delta^{\xi'_i \xi_i} \delta_{\gamma\gamma'} = \delta_{N'N}.$$

Closure relations. We calculate first the expression

$$P = \sum_{(\xi, \Sigma)} \mathcal{U}^{\xi_n E_n} \dots \mathcal{U}^{\xi_1 E_1} | 0 \rangle \langle 0 | \mathcal{A}^{\xi_1 E_1} \dots \mathcal{A}^{\xi_n E_n} d_{\gamma}(n) \\ = \sum_{(\xi, \Sigma)} a^{\xi_n \sigma_n} \dots a^{\xi_1 \sigma_1} | 0 \rangle \langle 0 | a^{\xi_1 \sigma_1} \dots a^{\xi_n \sigma_n} \\ \times d_{\gamma}(n)^{-1} \mathcal{S}_{\sigma'_n}^{E_n} \dots \mathcal{S}_{\sigma'_1}^{E_1} | z^0 \rangle (z^0 | \mathcal{S}_{\sigma_1}^{E_1} \dots \mathcal{S}_{\sigma_n}^{E_n}.$$

We have shown in Paper I that

$$\sum_{(\xi, \Sigma)} d_{\gamma}(n)^{-1} \mathcal{S}_{\sigma'_n}^{E_n} \dots \mathcal{S}_{\sigma'_1}^{E_1} | z^0 \rangle (z^0 | \mathcal{S}_{\sigma_1}^{E_1} \dots \mathcal{S}_{\sigma_n}^{E_n} = \prod_i \delta_{\sigma'_i \sigma_i}.$$

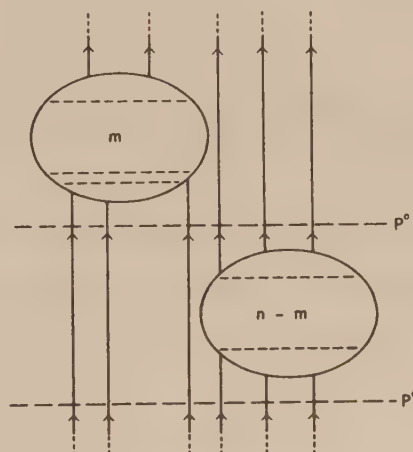


FIG. 7. Unlinked diagrams.

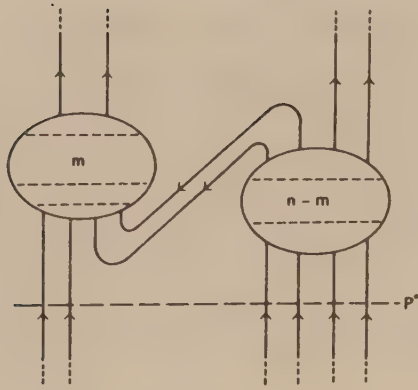


FIG. 8. Backward diagram.

Hence P reduces to

$$P = \sum_{(\xi)} a^{\xi_1 \sigma_1} a^{\xi_2 \sigma_2} \dots a^{\xi_n \sigma_n} |0\rangle \langle 0| a^{\xi_1 \sigma_1} \dots a^{\xi_n \sigma_n}.$$

If the summation is done on ordered sets of (ξ) , then we have

$$P = n_1! n_2! \dots, \quad \sum_{(N)} |\{N\}\rangle \langle \{N\}| = 1.$$

APPENDIX B

Anticommutation relations.

(i) The first relation is

$$\{\mathfrak{A}^{\xi \sigma \tau}, \mathfrak{A}^{\xi' \sigma' \tau'}\} = a^{\xi \sigma \tau} a^{\xi' \sigma' \tau'} S_{\sigma'}^{\xi'} S_{\sigma}^{\xi} + a^{\xi' \sigma' \tau'} a^{\xi \sigma \tau} S_{\sigma}^{\xi} S_{\sigma'}^{\xi'}.$$

Using the anticommutation relation of the a^{ξ} 's and the commutation relations of the $[\hat{S}]^{\dagger}$'s, one obtains

$$\begin{aligned} \{\mathfrak{A}^{\xi \sigma \tau}, \mathfrak{A}^{\xi' \sigma' \tau'}\} &= a^{\xi \sigma \tau} a^{\xi' \sigma' \tau'} [S_{\sigma'}^{\xi'}, S_{\sigma}^{\xi}] \\ &= \delta^{\xi \sigma \tau, 0} \epsilon_{\sigma' \sigma} a^{\xi \sigma \tau} a^{\xi' \sigma' \tau'} \\ &= \delta^{\xi \sigma \tau, 0} (\xi^{\dagger} \xi^{\dagger})^0. \end{aligned}$$

(ii) The anticommutation relation $\{\mathfrak{A}^{\xi \sigma \tau}, \mathfrak{A}^{\xi' \sigma' \tau'}\}$ is obtained by taking the adjoint of $\{\mathfrak{A}^{\xi' \sigma' \tau'}, \mathfrak{A}^{\xi \sigma \tau}\}$.

(iii) Consider

$$\{\mathfrak{A}^{\xi \sigma \tau}, \mathfrak{A}^{\xi' \sigma' \tau'}\} = a^{\xi \sigma \tau} a^{\xi' \sigma' \tau'} [S_{\sigma'}^{\xi'}, S_{\sigma}^{\xi}] + \delta^{\xi \sigma \tau, 0} \delta^{\xi' \sigma' \tau'} S_{\sigma}^{\xi} S_{\sigma'}^{\xi'}$$

We have proved in Paper I, Appendix C, that

$$\delta^{\sigma \sigma'} S_{\sigma}^{\xi} S_{\sigma'}^{\xi'} = \delta^{\xi \xi'} [S_{\sigma \sigma'} - \Sigma],$$

hence

$$\begin{aligned} \{\mathfrak{A}^{\xi \sigma \tau}, \mathfrak{A}^{\xi' \sigma' \tau'}\} &= \delta^{\xi \xi'} \{(-1)^{1/2 - \xi} \delta_{\sigma \sigma'} a^{\xi \sigma \tau} a^{\xi' \sigma' \tau'} \\ &\quad + \delta^{\xi \xi'} [S_{\sigma \sigma'} - \Sigma]\} \end{aligned}$$

$$= \delta^{\xi \xi'} \{(-1)^{1/2 - \xi} (\xi^{\dagger} \xi^{\dagger})^0 + \delta^{\xi \xi'} [S_{\sigma \sigma'} - \Sigma]\}.$$

The other expressions are obtained using

$$(\xi^{\dagger} \xi^{\dagger})^0 - (\xi^{\dagger} \xi^{\dagger})^0 = 2 \delta^{\xi \xi'}.$$

APPENDIX C

Operator $\sum_{\sigma} S_{\sigma}^{\xi} S_{\sigma}^{\xi'}$. We consider first the matrix elements for S, S', M, M' :

$$(z_{M'}^{S'} | \sum_{\sigma} S_{\sigma}^{\xi} S_{\sigma}^{\xi'} | z_M^S).$$

They give explicitly [Eq. (1)]

$$\begin{aligned} &\sum_{\sigma} ([S][S'])^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S' \\ \sigma & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M' + \sigma' \\ S' + \Sigma \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S \\ \sigma & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M + \sigma \\ S + \Sigma \end{pmatrix} (z_{M'}^{S'} | z_M^S) \\ &= \delta^{S S'} \delta_{M + \sigma, M' + \sigma'} [S] \sum_{\sigma} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S' \\ \sigma' & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M' \\ S + \Sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S \\ \sigma & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \\ S + \Sigma \end{pmatrix}, \\ &\text{with } M'' = M + \sigma \end{aligned}$$

$$= \delta^{S S'} \delta_{\sigma \sigma'} \delta_{M M'} [S], \quad \text{for all } S, S', M, M'.$$

Hence we have

$$\sum_{\sigma} S_{\sigma}^{\xi} S_{\sigma}^{\xi'} = \sum_{\sigma} S_{\sigma}^{\xi'} S_{\sigma}^{\xi} = \delta_{\sigma \sigma'} [S_{\sigma \sigma'}].$$

APPENDIX D

Calculation of $w \mathfrak{B}^{l_1 \Lambda_1} \dots \mathfrak{B}^{l_2 \Lambda_2} \mathfrak{B}^{l_1 \Lambda_1} | \Phi_0 \rangle$.

All the l are distinct (but belong to Φ_0). Let p be the permutation which put the set $l_1 \dots l_2 l_1$ in a standard order $k_j \dots k_j k_i$, then we have

$$\mathfrak{B}^{l_1 \Lambda_1} \dots \mathfrak{B}^{l_2 \Lambda_2} \mathfrak{B}^{l_1 \Lambda_1} = (-1)^P \mathfrak{B}^{k_j \Lambda_j} \dots \mathfrak{B}^{k_j \Lambda_j} \mathfrak{B}^{k_i \Lambda_i}.$$

We now have to introduce the commutator of a $\mathfrak{B}^{k \Lambda}$ with a pair creator $(k^2)^{0\dagger}$. We calculate first

$$\mathfrak{A}^{\Lambda} (b^{\dagger} c^{\dagger})^0 = a^{\Lambda \sigma} a^{\Lambda \sigma'} a^{\Lambda \sigma''} \epsilon_{\sigma \sigma'} S_{\sigma}^{\Lambda}.$$

After two commutations we have

$$[\mathfrak{A}^{\Lambda}, (b^{\dagger} c^{\dagger})^0] = (-1)^{1/2 + \Lambda} (\delta^{\Lambda \sigma} \mathfrak{A}^{c-\Lambda} + \delta^{\Lambda \sigma'} \mathfrak{A}^{b-\Lambda}).$$

Now in the particular case of $(k^2)^{0\dagger}$, we find that

$$[\mathfrak{B}^{k \Lambda}, (k^2)^{0\dagger}] = (-1)^{1/2 + \Lambda} \delta^{k \Lambda} w^{-1} \mathfrak{B}^{k-\Lambda} w.$$

Then one simply has

$$\begin{aligned} & w \mathcal{B}^{1\sigma\Lambda} \dots \mathcal{B}^{12\Lambda_2} \mathcal{B}^{11\Lambda_1} |\Phi_0\rangle\rangle \\ &= (-1)^p \left[\sum_h (-1)^{1/2+\Lambda_h} (k_h^2)^{0\dagger} \dots \mathcal{B}^{k_f-\Lambda_f\dagger} \right. \\ &\quad \left. \dots \mathcal{B}^{k_f-\Lambda_2\dagger} \dots \mathcal{B}^{k_1-\Lambda_1\dagger} \dots (k_1^2)^{0\dagger} |0\rangle \right] \\ &= \left[\sum_h (-1)^{1/2+\Lambda_h} (k_h^2)^{0\dagger} \dots \mathcal{B}^{1\sigma-\Lambda\sigma\dagger} \right. \\ &\quad \left. \dots \mathcal{B}^{12-\Lambda_2\dagger} \dots \mathcal{B}^{11-\Lambda_1\dagger} \dots (k_1^2)^{0\dagger} |0\rangle \right], \end{aligned}$$

which is duly normalized to unity.

Case of annihilation of pairs. The singlet-pair annihilator is defined as $(k^2)^0 = -\frac{1}{2}(kk)^0$, and $(k^2)^{0\dagger}$ is its adjoint [see Eq. (16)]. We have the commutation relations

$$[(k^2)^0, \mathcal{B}^{k'\Lambda'\dagger}] = (-1)^{1/2+\Lambda'} \delta^{kk'} w \mathcal{B}^{k'-\Lambda'} w^{-1},$$

$$[(k^2)^0, \mathcal{B}^{k'\Lambda'}] = 0, \quad [(k^2)^0, (k'^2)^{0\dagger}] = \delta^{kk'} (1 - \mathcal{P}_h),$$

which shows that

$$\begin{aligned} & \mathcal{B}^{1\sigma\Lambda\sigma} \dots (k_1^2)^0 \dots \mathcal{B}^{11\Lambda_1} |\Phi_0\rangle\rangle \\ &= \left[\sum_h (-1)^{1/2+\Lambda_h} \right. \mathcal{B}^{1\sigma-\Lambda\sigma} \dots (k_{i+1}^2)^{0\dagger} (k_{i-1}^2)^{0\dagger} \\ &\quad \left. \dots \mathcal{B}^{11-\Lambda_1\dagger} |0\rangle \right], \end{aligned}$$

this last excited state being normalized.

Scalar product of two excited states. Using the foregoing results and those of Paper I [Eq. (40)], one easily obtains the expression of $\langle \Phi' | \Phi \rangle$.

¹K. A. Brueckner, Phys. Rev. **97**, 1353 (1955); **100**, 36 (1955); *The Many-Body Problem* (Wiley, New York, 1959).

²J. Goldstone, Proc. Roy. Soc. (London) **A239**, 267 (1957).

³N. M. Hugenholtz, Physica **23**, 481 (1957).

⁴K. A. Brueckner and J. L. Gammel, Phys. Rev. **109**, 1023 (1958); K. A. Brueckner and K. S. Masterson, Jr., *ibid.* **128**, 2267 (1962).

⁵H. P. Kelly, Phys. Rev. **131**, 684 (1963); **136**, B896 (1964).

⁶J. Čížek, J. Chem. Phys. **45**, 11, 4256 (1966).

⁷V. V. Tolmachev, The Field Form of the Perturbation Theory Applied to Many-Electron Problems of Atoms and Molecules Rotaprint, University of Tartu, 1963 (in Russian) (unpublished).

⁸P. G. H. Sandars, in Colloques Internationaux du Centre National de Recherche Scientifique, Paris, 1966 (unpublished).

⁹J. R. Malrieu, J. Chem. Phys. **47**, 4555 (1967).

¹⁰H. P. Kelly, Phys. Rev. **144**, 39 (1966).

¹¹C. Bloch and J. Horowitz, Nucl. Phys. **8**, 91 (1958).

¹²B. H. Brandow, *Many Body Description of Nuclear Structure and Reaction*, edited by C. Bloch (Academic, New York, 1966).

¹³P. G. H. Sandars, *Advances in Chemical Physics*, Vol. XIV, edited by R. Lefebvre and C. Moser (Interscience, New York, 1969).

¹⁴A. P. Yutsis, I. B. Levinson, and V. V. Vanagas, *Mathematical Apparatus of the Theory of Angular Momentum* (Israel Programs for Scientific Translations, Jerusalem, 1962).

¹⁵J. F. Gouyet, Phys. Rev. A **2**, 139 (1970).

¹⁶In the form of invariant duality bracket.

¹⁷The notation $| \rangle$ is used to recall the dual character and the existence of two spaces with vectors $| \rangle$ and $| \rangle$.

¹⁸The operator $[S_{\sigma}]$ is such that $[S_{\sigma}] |z_M^S\rangle = [S] |z_M^S\rangle = (2S+1) |z_M^S\rangle$.

DUAL-SPACE OPERATOR TECHNIQUE TO BUILD SYMMETRY-ADAPTED WAVE FUNCTIONS -
III PERTURBATION TREATMENT IN THE OCCUPATION-BRANCHING-NUMBER REPRESENTATION.

J.F. GOUYET and F. GOYCHMAN - Laboratoire de Physique de l'Ecole Polytechnique, PARIS, France.

ABSTRACTS

In two preceding papers ¹⁰ a general method was given of building up open-shell wave functions which are eigen-functions of the spin operator S^2 . This method leads to a second-quantization-type formalism, where degenerate multiplets are described in what we call the occupation-branching-number representation.

In the present paper the RAYLEIGH-SCHRODINGER perturbation theory, is applied, using a GOLDSTONE and SANDARS type of diagrammatic formulation in the frame of occupation branching number representation, to degenerate open shells problems.

INTRODUCTION

Diagrammatic techniques using the perturbation theory ¹ have been applied in nuclear structure ² and more recently in atomic and molecular problems ³ in cases of non degenerate unperturbed states.

The general extension of the linked-diagram expansion for the degenerate states of a system of fermions has been given by KATO ⁴, BLOCH ⁵ and HOROWITZ ⁶, and with use of degenerate BRILLOUIN-WIGNER perturbation theory by BRANDOW ⁷. Treatments of configuration interaction in open-shell atoms are also given by KELLY ³, SANDARS ⁸ and TOLMACHEV ⁹.

An explicit solution for the wavefunction and energy in degenerate RAYLEIGH-SCHRODINGER perturbation theory is given by M.J. SILVERSTONE ¹¹ but other approaches have also been worked out by HIRSCHFELDER ¹² and by CHOI ¹³ who use repeated application of the partitioning technique discussed by HÖWDIN ¹⁴.

This paper concerns the drawing, and the calculation of the expressions, associated with the diagrams that can be obtained using the branching-occupation-number representation. These diagrams will be called orbital diagrams to indicate the fact that the propagation lines are labelled only with orbital species in place of the usual spin orbital species. In part I, we redefine the branching-occupation number representation ; part II is devoted to the way of calculating diagrams with one interaction and finally part III gives the use of orbital diagram in RAYLEIGH-SCHRODINGER perturbation theory. The developpement used here proceeds from Sandars' presentation and from an unpublished paper B. Lévy concerning Rayleigh-Schrödinger perturbation of quasi-degenerate states

The branching-occupation number representation

To build up spin-symmetry adapted states, we have defined in two previous papers¹⁰ (referred to as papers I and II) operators $S_{\sigma}^{\pm}$ acting from $E^{[\bar{S}]}$, the dual space of states with total spin $\bar{S}$ into $E^{[\bar{S} \pm 1]}$ by the expression :

$$S_{\sigma}^{\pm} \left| z \begin{smallmatrix} \bar{S} \\ \bar{M} \end{smallmatrix} \right\rangle = [S]^{\frac{1}{2}} \left(\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & \bar{S} \\ \sigma & \bar{M} \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} \bar{M} + \sigma \\ \bar{S} \pm 1 \end{smallmatrix} \right) \left| z \begin{smallmatrix} \bar{S} \pm 1 \\ \bar{M} + \sigma \end{smallmatrix} \right\rangle$$

$\left| z \begin{smallmatrix} \bar{S} \\ \bar{M} \end{smallmatrix} \right\rangle$ being a basis set in an $E^{[\bar{S}]}$ space. ($[S] = 2S + 1$)

If a normalized spin state of an n-particle system, eigenfunction of the spin operators S^2 and S_z with eigenvalues $S(S + 1)$ and M , is

$$\chi_{S, M}^M(1, 2, \dots, n)$$

by distinguishing the different spin states, then it can be constructed by the relations

$$[S]_{\gamma} \chi_{S, M}^M(1, \dots, n) = \chi_{S, M}^M(1, \dots, n) \left| z \begin{smallmatrix} S \\ M \end{smallmatrix} \right\rangle$$

$$[S]_{\gamma} \chi_{S, M}^M(1, \dots, n) = \chi_{\sigma_n}^{\sigma_n}(n) \dots \chi_{\sigma_1}^{\sigma_1}(1) w_{S_{\sigma_n}^{\dagger}}^{\sigma_n} \dots w_{S_{\sigma_1}^{\dagger}}^{\sigma_1} \left| z^0 \right\rangle$$

with an implicit summation on M and $\sigma_1, \dots, \sigma_n$

$\chi_{\sigma_k}^{\sigma_k}(k)$ is the spin state of a particle k , with $\sigma_k = \pm \frac{1}{2}$ w is used for normalization and acts on $E = \oplus E^{[S]}$ such that

$$w \begin{pmatrix} S \\ z \\ M \end{pmatrix} = [S]^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} S \\ z \\ M \end{pmatrix};$$

$|z^0\rangle$ is the basis vector of $E^{[0]}$ which transforms like $S = 0$.

The ordered set $\gamma = (\Sigma_n, \dots, \Sigma_1)$ describes a path on the branching diagram and we have to note that $S = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_n$.

Then we introduce the operator

$$\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger} = a^{\xi\sigma\dagger} w_{S\Sigma} \quad (\text{summation over } \sigma = \pm \frac{1}{2}).$$

$a^{\xi\sigma\dagger}$ is the usual creation operator of a spin orbital $(\xi\sigma)$ and acts in the occupation-number representation space (basis vectors $|>$).

$\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger}$ acts in the branching-number representation space the vectors of which are written $| \rangle$; it creates a particle on orbital ξ with the branching coefficient Σ .

Then a normalized state, eigenfunction of S^2 , of an n -particle system is

$$|N\rangle = N_c a^{\xi_n \sigma_n \dagger} \dots a^{\xi_1 \sigma_1 \dagger} |0\rangle w_{S\Sigma} \begin{pmatrix} \Sigma_n \\ \sigma_n \end{pmatrix} \dots w_{S\Sigma} \begin{pmatrix} \Sigma_1 \\ \sigma_1 \end{pmatrix} |z\rangle \quad (5)$$

$$|N\rangle = N_c \mathcal{B}^{\xi_n \Sigma_n \dagger} \dots \mathcal{B}^{\xi_1 \Sigma_1 \dagger} |0\rangle \quad (6)$$

The adjoint of $\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger}$ is $\mathcal{B}^{\xi\Sigma} = a^{\xi\sigma} w_{S\Sigma}$.

We define a standard state as a state in which the orbitals are classified, according to their energies, for instance, and with the order $(\xi_k - \frac{1}{2}; \xi_k \frac{1}{2})$ for doubly occupied orbitals ξ_k . The normalization coefficient $N_c = \prod_c \left(\frac{2S_c + 1}{2S_c + 2} \right)^{\frac{1}{2}}$

comes in the case of complete shells following shells of which the total spin is S_0 . For standard $|N\rangle$ we have the two relations

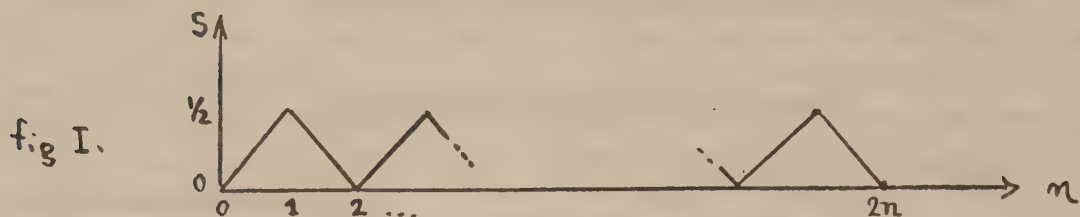
$$\langle N' | N \rangle = \delta_{NN'}, \quad \text{and} \quad \sum_N |N\rangle \langle N| = 1 \quad (7)$$

The diagrammatic description of these states is obtained using the particle-hole formalism. The FERMI-state, represented by no lines is

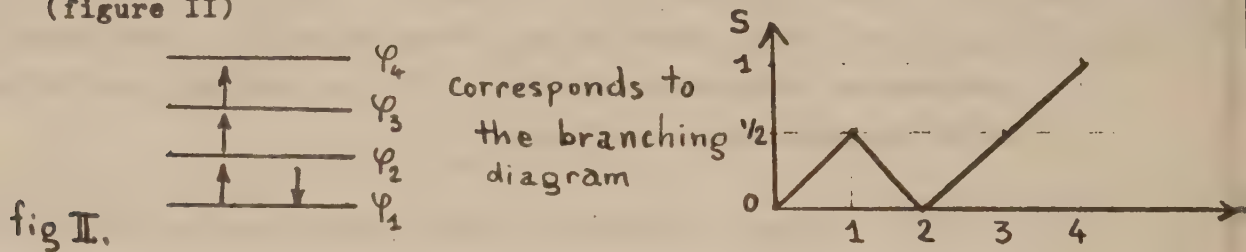
$$|\phi^0(2n)\rangle = N_c \mathcal{B}^{\xi_n - \frac{1}{2}} \dagger \mathcal{B}^{\xi_n \frac{1}{2}} \dots \mathcal{B}^{\xi_1 - \frac{1}{2}} \dagger \mathcal{B}^{\xi_1 \frac{1}{2}} \dagger |0\rangle$$

which corresponds to the branching diagram (figure I)

$$\gamma = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$



Let us now consider an excited state, for example in a four-electron system. $|N_4\rangle$ is defined by two electrons on the orbital φ_1 , one on φ_2 and one on φ_3 coupled to give a triplet (figure II)



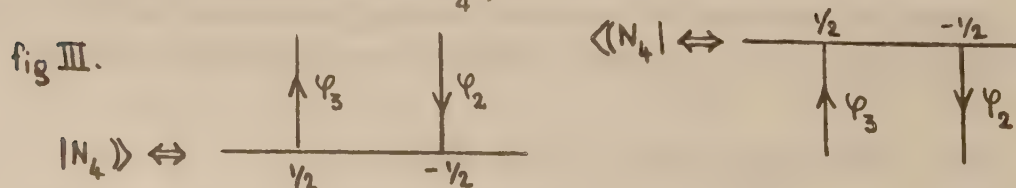
The excited triplet state $|N_4\rangle$ is

$$|N_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{B}^{\varphi_3 \frac{1}{2}} \dagger \mathcal{B}^{\varphi_2 \frac{1}{2}} \dagger \mathcal{B}^{\varphi_1 - \frac{1}{2}} \dagger \mathcal{B}^{\varphi_1 \frac{1}{2}} \dagger |0\rangle$$

and this can be referred to the FERMI state, then¹

$$|N_4\rangle = \mathcal{B}^{\varphi_3 \frac{1}{2}} \dagger \mathcal{B}^{\varphi_2 - \frac{1}{2}} \dagger |\phi^0\rangle$$

and this diagrammatic transcription is given on figure III. We also give the diagram for $\langle N_4 |$.



Only the orbitals are indicated along the propagation lines. The branching path is drawn at the beginning of the lines.

As one uses standard states, the drawing of each excited configuration is strictly defined. If the order for the orbitals is

$$a < b < c < \dots < l < a' < b' < c' < \dots$$

(The prime indices are virtual orbitals) all diagrams are drawn with the hole line corresponding to the first hole on the right then in increasing order from right to left, to the last particle line on the left. It is useful to define a reduced γ_r which is associated with the particle hole formalism. For instance for $|N_4\rangle$ $\gamma = (\frac{1}{2}\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\frac{1}{2})$ and $\gamma_r = (\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$

II. DETERMINATION OF THE VALUES OF THE DIAGRAMS

Let us examine a particular example of calculation of a matrix element $\langle \{N'\} | F | \{N\} \rangle$ when considering for instance a menoeccited triplet state,

$$|\{N\}\rangle = \mathcal{B}^{a_1\frac{1}{2}} \dagger \omega \mathcal{B}^{a-\frac{1}{2}} | \phi_0 \rangle \quad (11)$$

a menoelectronic operator, $F = \sum_i f(i)$ of which the equivalent operator is

$$\hat{F} = \sum_{i,j,\Sigma} \langle j | f | i \rangle \mathcal{B}^{j\Sigma} \dagger \mathcal{B}^{i\Sigma} \quad (12)$$

and a biexcited triplet state, for instance,

$$|\{N'\}\rangle = N_c, \mathcal{B}^{a_1\frac{1}{2}} \dagger \mathcal{B}^{b_1-\frac{1}{2}} \dagger \omega \mathcal{B}^{a-\frac{1}{2}} \mathcal{B}^{b-\frac{1}{2}} | \phi_0 \rangle$$

we obtain then the orbital diagram of figure IV for $\langle \{N'\} | F | \{N\} \rangle$

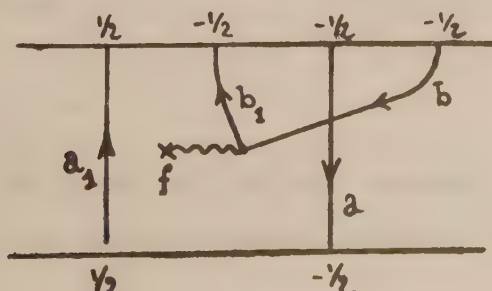


fig IV

The analytical value of this diagram factorized into three parts :

i) The interaction itself with its sign (see appendix A) given by the Sandars rules. We noticed at this occasion that Sandars diagrams are drawn with a horizontal time axis going from right to left. Hence the vertex factor of figure V.

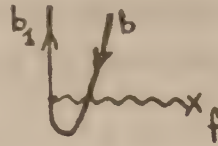


figure V.

gives $\langle b_1 | f | b \rangle$ (13)

ii) The spin recoupling diagram is obtained by taking off all interaction lines and orbital labels and it is given by figure VI.

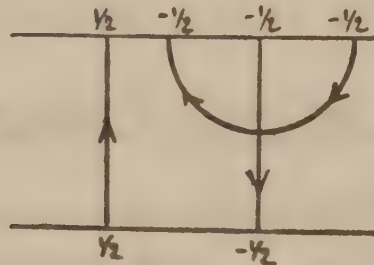


figure VI.

This spin recoupling diagram is the diagrammatic representation of the expression :

$$\sum_{\rho, \sigma, \tau} (z^0 | s_{\tau}^{-1/2} \uparrow s_{\sigma}^{-1/2} \uparrow s_{\tau}^{-1/2} s_{\rho}^{1/2} s_{\rho}^2 s_{\rho}^{1/2} s_{\sigma}^{-1/2} | z^0) \quad (14)$$

the value $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ of which being obtained by successive use of the commutation relation

$$[s_{\sigma}^{\uparrow}, s_{\lambda}^{\wedge}] = \delta_{\sigma\lambda} \delta_{\sigma\lambda} (-1)^{\frac{1}{2} + \wedge} \quad (15)$$

and of the contraction relation

$$\sum_{\sigma} s_{\sigma}^{\uparrow} s_{\sigma}^2 s_{\sigma}^{\wedge} = \delta^{\Sigma \wedge} \quad (16)$$

We insert for convenience in the value of the spin recoupling diagram the sign of the crossing⁸ which has not been included in the vertex

factor. In our example a minus sign appears because there is one crossing and figure VI corresponds to the value $-\sqrt{3/2}$.

Calculations of spin recoupling diagrams are straightforward but tedious and a computer program (DIAGR) has been used. Its algorithm is given in appendix B, and numerical values of some diagrams can be found in table I.

i'') The third factor is the normalization constant $N_c N_o$, for the states $|\{N\}\rangle$ and $|\{N'\}\rangle$ which depends on the presence of closed shell.

III. RAYLEIGH-SCHRÖDINGER PERTURBATION FOR EXCITED STATES

Let us consider now an n-particle Hamiltonian H and a partition of H :

$$H = H^0 + V \quad (17)$$

H^0 being a sum $H^0 = \sum_i h(i)$ of monoparticle operators. We can choose for instance a self consistent H^0 with respect to its fundamental states and then for an n-electron system

$$V = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i,a} \{ 2 J_a(i) - K_a(i) \} \quad (18)$$

$J_a(i)$ is the coulombian operator for an orbital belonging to the closed shells and $K_a(i)$ the exchange operator for the same orbital. This orbital satisfies

$$h(i) \alpha(i) = \epsilon_a \alpha(i) \quad (19)$$

Now we redefine here the linked diagram expansion for open shell atoms used by SANDARS. This method has been extended to the branching-occupation number representation in the second paper of the series¹. Hence we attempt to find a perturbed function

$$|\psi_\alpha\rangle = S |\psi_\alpha^0\rangle \quad (20)$$

where $|\psi_\alpha^\circ\rangle$ is an unperturbed excited state in the branching-occupation number representation and

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} S_n \quad (21)$$

is an evolution operator in the same representation. The index α stands for the excitation species and the associated branching path γ in a given multiplicity. Then :

$$H^0 |\psi_\alpha^\circ\rangle = E_\alpha^{(0)} |\psi_\alpha^\circ\rangle \quad (22)$$

Let $\mathcal{E}$ be the space of the degenerate unperturbed $|\psi_\alpha^\circ\rangle$, P° the projector on $\mathcal{E}$ and $Q^\circ = 1 - P^\circ$ the projector outside of $\mathcal{E}$. Then it can be shown⁸ that S_n is given by the recursion formula

$$S_n P^\circ = \frac{Q^\circ}{a} V S_{n-1} P^\circ - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{Q^\circ}{a^m} S_m P^\circ V S_{n-m-1} P^\circ \quad (23)$$

with

$$\frac{Q^\circ}{a} = Q^\circ [1/(E_\alpha^\circ - H^0)] Q^\circ \quad (24)$$

and that this recursion formula reduces to

$$S_n = \sum_{\text{linked}} \frac{Q^\circ}{a} V S_{n-1} \quad (25)$$

+ backwards
+ EPV

A. BACKWARDS AND E.P.V. DIAGRAMS

To eliminate the term

$$D = \sum_{m=0}^{n-1} \frac{Q^\circ}{a} S_m P^\circ V S_{n-m-1} P^\circ$$

which contains non physical expressions and to obtain a recursion formula such as (25) one must introduce backwards diagrams and E.P.V. diagrams.

We first notice that a diagram belonging to D has the particular of possessing an intermediate state belonging to $\mathcal{E}$. After the $(n-m)^{\text{th}}$ interaction line of the expression $\frac{Q^\circ}{a} S_m P^\circ V S_{n-m-1} P^\circ$

A diagram belonging to D is called a product diagram. We must distinguish two types of product diagrams :

a. The unlinked diagrams, which possess a closed part, that is to say an unconnected part of a diagram with only open shell lines. Such a diagram is drawn in figure VII ; to clarify the drawing, the standard order is not respected. These diagrams give unphysical terms, in which the energy for each particle increase asymptotically as the number of the particles of the system. They disappear with the unlinked diagrams of $\frac{Q}{a} = V S_{n-1}$

b. The forwards diagrams, which are linked by one or more open shell line to the rest of the diagram : They cannot disappear except if the backwards diagrams are artificially introduced. Examples of ahead diagrams are given figure VIII and IX.

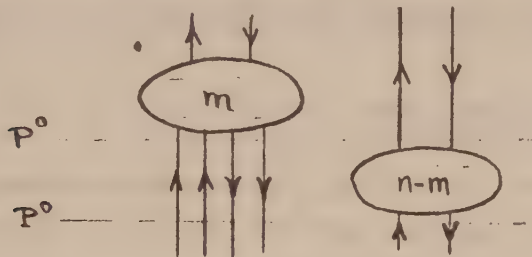


Figure VII

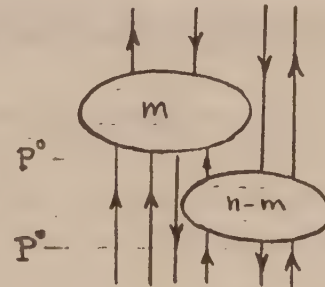


Fig. VIII

Then the introduction of backwards diagrams consists in the development of figure IX.

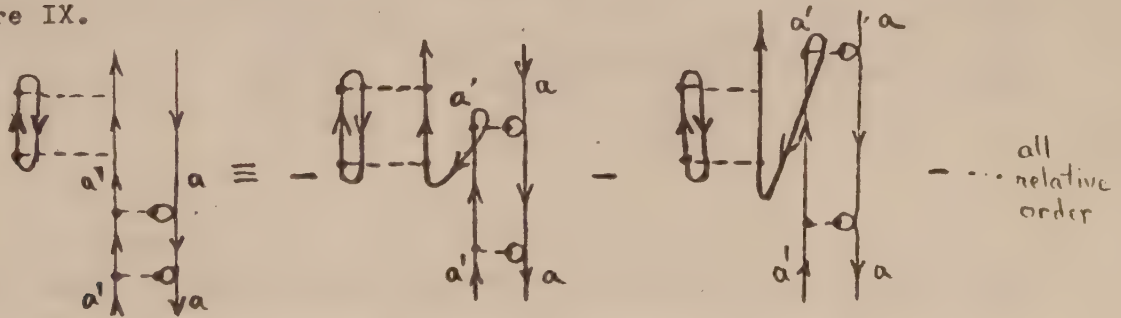


Figure IX.

Then with the introduction of backwards diagrams, the recursion formula for S_n reduces to (25) on condition that we also introduce the so-called Pauli exclusion principle or EPV diagrams.

It is quite complicated and absolutely useless in our representation to introduce EPV diagrams as linked diagrams as in the case of diagrams with spin orbitals.

In this case we had :

$$\uparrow a \text{ (circle with } a \text{)} + \uparrow a \text{ (circle with } a \text{)} = 0$$

linked EPV diagram

But in the case of orbital diagrams appears a term combining a^α and a^β and we have

$$\uparrow a \text{ (circle with } a \text{)} + \uparrow a \text{ (circle with } a \text{)} \neq 0 \quad (26)$$

Hence, the elimination of unlinked (or forward) EPV diagrams is not possible and it is easier to include unlinked or backwards EPV diagrams (with all possible positions for their interactions) with a minus sign, naturally without considering the pair $a-a$ as a complete shell (No normalization coefficient).

B. SECOND ORDER TERMS FOR THE PERTURBATION OF A MONOEXCITED STATE

The unperturbed monoexcited state is $|\phi_{k'}^{k'} \gamma\rangle$

corresponding to a monoexcitation $k \rightarrow k'$ and a reduced branching path γ for a given S : $\gamma = (-\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$ for a singlet and $(+\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$ for a triplet state.

Then the second order perturbation term for the energy is given by :

$$E_{k \rightarrow k'}^{(2)} = \sum_I \sum_\rho \frac{|\langle \phi_{k, \gamma}^{k'} | v | I_\rho \rangle|^2}{S_{E_{k \rightarrow k'}}^{(0)} - S_{E_I}^{(0)}} \quad (27)$$

where $|I_\rho\rangle$ are intermediate configurations with ^{reduced} branching path ρ .

If the monoexcited state $|\phi_{l, \delta}^{l'}\rangle$ is degenerate with $|\phi_{k, \gamma}^{k'}\rangle$ the non-diagonal second order term is :

$$E_{kk', ll'}^{(2)} = \sum_I \sum_\rho \frac{\langle \phi_{k, \gamma}^{k'} | v | I_\rho \rangle \langle I_\rho | v | \phi_{l, \delta}^{l'} \rangle}{S_{E_{k \rightarrow k'}}^{(0)} - S_{E_I}^{(0)}} \quad (28)$$

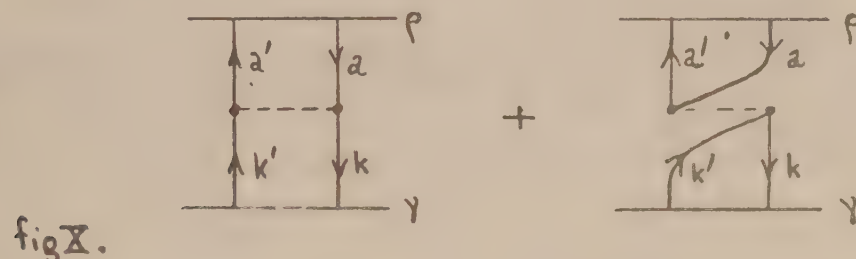
Different possibilities occur as I can be mono- di- or tri-excited :

a. I is a mono excited configuration $a \rightarrow a'$ then
 $\langle \emptyset \left| \begin{smallmatrix} k' \\ k, \gamma \end{smallmatrix} \right| v \left| I_p \right\rangle$ gives the contribution

$$= (a k | a' k') + 2 (k k' | a a') \delta^{s,0} \quad (29)$$

the corresponding diagrams are given in figure X.

The integral $(p q | r s)$ is $\int p(1) q(1) \frac{e^2}{r_{12}} r(2) s(2)$



b. I is a diexcited configuration $ab \rightarrow a'b'$ and four kinds of diagrams occur

$$\begin{aligned} & \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} = \left\{ -(aa' | bk) \delta^{k'b'} + (aa' | b'k') \delta^{bk} \right\} \\ & \quad \times DGO_{\gamma\rho}(1,3) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} & \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} = \left\{ -(ba' | ak) \delta^{k'b'} + (ba' | b'k') \delta^{ak} \right\} \\ & \quad \times DGO_{\gamma\rho}(2,3) \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 1} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Diagram 2} \end{array} = \left\{ (ba' | bk) \delta^{a'k'} + (ba' | a'k') \delta^{bk} \right\} \omega_{\gamma\rho}^{01} \quad (3)$$

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 3} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Diagram 4} \end{array} = \left\{ (bb' | ab) \delta^{a'k'} + (bb' | a'k') \delta^{ak} \right\} \omega_{\gamma\rho}^{01} \quad (2)$$

in these expressions the values of the spin recoupling diagrams are the
where A and B determine the shape of the diagrams.

For example :  is A = 2, B = 3

It remains to multiply this expression by the normalization factor
 $N = N_1 N_2$ with

$$N_1 = 1 \text{ if } a \neq b \quad \text{and} \quad 1/\sqrt{2} \quad \text{if } a = b$$

$$N_2 = 1 \text{ if } a' \neq b' \quad \text{and} \quad [(2S+1)/(2S+2)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{if } a' = b'$$

The $\omega_{\gamma\rho}^{01}(A,B)$ are found in table I.

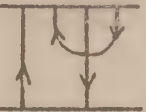
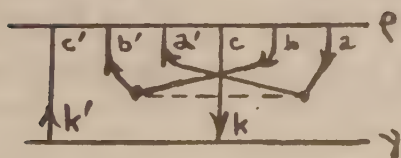
$DG01_{\gamma\rho}(A,B)$ reduced branching path γ ρ		 $A=2 \ B=3$	 $A=1 \ B=3$	 $A=2 \ B=4$	 $A=1 \ B=4$
$S=0; \gamma = (-\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ -\frac{1}{2})$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
	$(-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$	$\sqrt{3} / \sqrt{2}$	$-\sqrt{3} / \sqrt{2}$	$-\sqrt{3} / \sqrt{2}$	$\sqrt{3} / \sqrt{2}$
$S=1; \gamma = (\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} -\frac{1}{2})$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
	$(\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$	$\sqrt{3} / \sqrt{2}$	$-\sqrt{3} / \sqrt{2}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
	$(-\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$	0	0	$-2/\sqrt{3}$	$2/\sqrt{3}$

TABLE I.

c. I is a triexcited configuration $abc \rightarrow a'b'c'$ and 18 kinds of diagrams occur. We give only an example of such diagrams :



$$= \delta^{b'k'} \delta^{ck'} \chi_{aa' | bb'} DG02_{\gamma\rho}(1,2,4,5) \quad (34)$$

where $DG02_{\gamma\rho}(1,2,4,5)$ is the value of the spin recoupling diagram with $A = 1, B = 4, C = 2, D = 5$ for a shape of recoupling diagram given formula (34).

For example if $\gamma = (-\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$ which is a singlet and if

$\rho = (-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2})$ the value is :

$$DG02_{\gamma\rho}(1,2,4,5) = -\sqrt{2} \quad \text{and so on}$$

C. DIFFERENT KINDS OF DIAGRAMS WHICH APPEAR

Let us consider a bielectronic interaction between two excited states $\emptyset$ and $\emptyset'$ with branching path γ and γ' .

Different possibilities of interaction occur :

a) $\emptyset$ n-excited $\emptyset'$ n-excited :

a 1.) n_h ($= 0, 1, 2$) hole-hole and n_p ($= 2, 1, 0$) particle-particle interact : This corresponds to the ladder diagram case and the value associated to figure XIa1) is :

$$(-1)^{n_h} (a b | c^* d^*) \text{DG} 00_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

$\text{DG} 00_{\gamma\gamma'}$ is simply a matrix element of the permutation $(A \rightarrow B, C \rightarrow D)$ multiplied by the sign of crossings ; $(A \dots B)$ and $(C \dots D)$ are cyclic permutations of holes and/or of particles.

a 2.) Pair-Pair interaction : This corresponds to the bubble diagram case. The value associated to figure XIa2) is :

$$(a b^* | c d^*) \text{DG} 11_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

Now $\text{DG} 11$ is not a permutation matrix.

b) $\emptyset$ n-excited $\emptyset'$ (n+1)-excited :

The interaction is hole-hole ($n_h = 0, 1$) or particle-particle ($n_p = 1, 0$) with a creation of a pair. The value associated to figure XIb) is :

$$(-1)^{n_h} (a b^* | c d) \text{DG} 01_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

c) $\emptyset$ (n + 1) excited $\emptyset'$ n-excited :

The interaction is hole-hole or particle-particle with an annihilation of a pair. The value associated to figure XIc) is :

$$(-1)^{n_h} (a b^* | c \cdot d) \text{DG} 10_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

d) $\emptyset$ n-excited - ℓ (n + 2)-excited

This corresponds to creation of two pairs. Figure XI d) gives the following expression :

$$(a b^* | c d^*) \text{ DG } 02_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

e) $\emptyset$ (n + 2) excited - $\emptyset$ n-excited

This corresponds to the annihilation of two pairs. Figure XI e) gives the following expression :

$$(a b^* | c d^*) \text{ DG } 20_{\gamma\gamma'} (A, B, C, D)$$

Cases d) and e) belong to the bubble diagram type.

Appendix B gives the process for calculation of all the DG matrix.

A short program DIAGR have been written which calculate all

DGPQ $_{\gamma\gamma'}$ (ABCD) where P is the number of pairs annihilated and Q the number of pairs created.

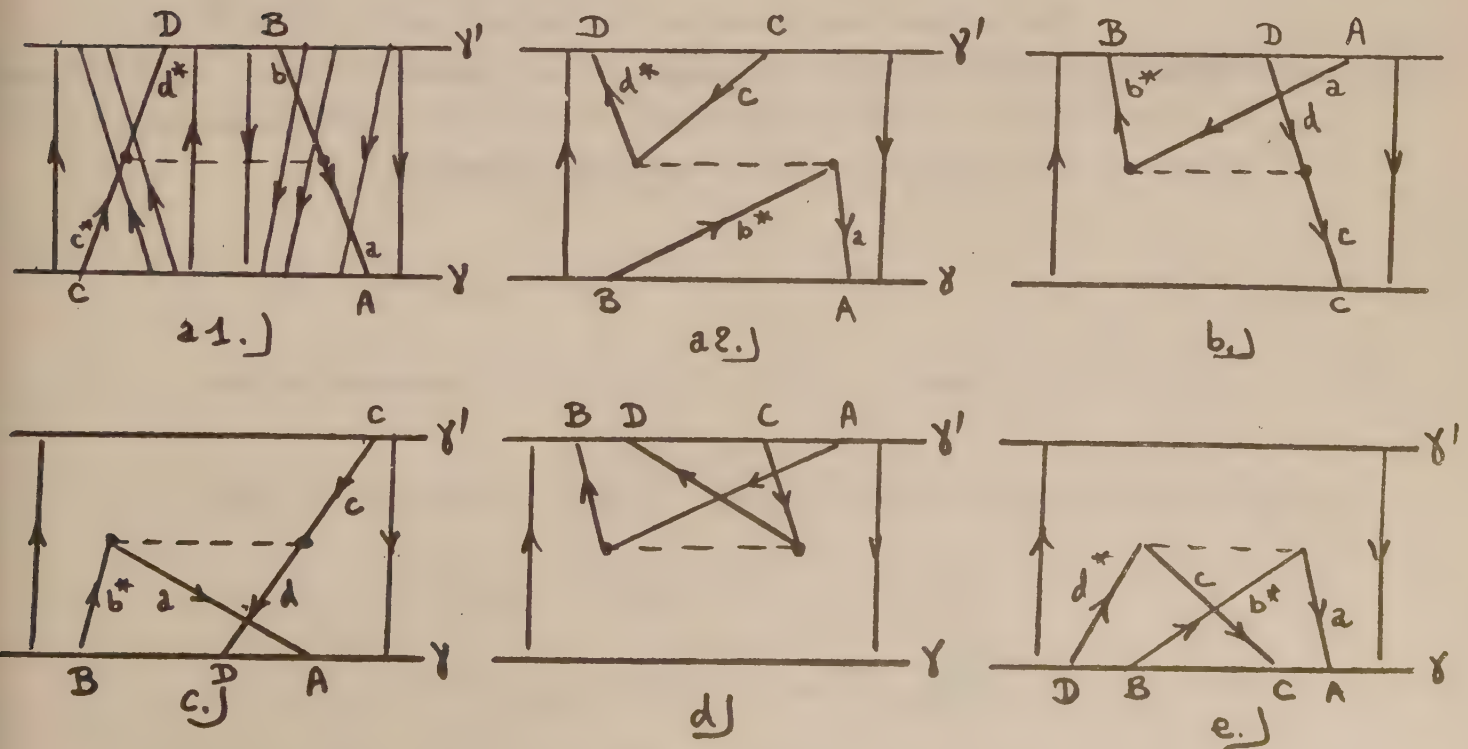


fig XI

C. DIFFERENT KINDS OF DIAGRAMS WHICH APPEAR

Let us consider a bielectronic interaction between two ex states $\emptyset$ and $\emptyset'$ with branching path γ and γ' .

Different possibilities of interaction occur :

a) $\emptyset$ n-excited $\emptyset'$ n-excited :

a 1.) $n_h (= 0, 1, 2)$ hole-hole and $n_p (= 2, 1, 0)$ particle-particle interact : This corresponds to the ladder diagram case and the value associated to figure XIa1) is :

$$(-1)^{n_h} (a \ b \mid c^* \ d^*) \text{ DG } 00_{\gamma\gamma'}, (A, B, C, D)$$

$\text{DG } 00_{\gamma\gamma'}$ is simply a matrix element of the permutation (A...B) multiplied by the sign of crossings ; (A...B) and (C...D) are cyclic permutations of holes and/or of particles.

a 2.) Pair-Pair interaction : This corresponds to the bubble diagram case. The value associated to figure XIa2) is :

$$(a \ b^* \mid c \ d^*) \text{ DG } 11_{\gamma\gamma'}, (A, B, C, D)$$

Now DG 11 is not a permutation matrix.

b) $\emptyset$ n-excited $\emptyset'$ (n+1)-excited :

The interaction is hole-hole ($n_h = 0, 1$) or particle-particle ($n_h = 1, 0$) with a creation of a pair. The value associated to figure XIb) is :

$$(-1)^{n_h} (a \ b^* \mid c \ d) \text{ DG } 01_{\gamma\gamma'}, (A, B, C, D)$$

c) $\emptyset$ (n + 1) excited $\emptyset'$ n-excited :

The interaction is hole-hole or particle-particle with an annihilation of a pair. The value associated to figure XIc) is :

$$(-1)^{n_h} (a \ b^* \mid c \cdot d) \text{ DG } 10_{\gamma\gamma'}, (A, B, C, D)$$

d) $\emptyset$ n-excited - ℓ (n + 2)-excited

This corresponds to creation of two pairs. Figure XI d) gives the following expression :

$$(a b^* | c d^*) \text{ DG } 02_{\gamma\gamma}, (A, B, C, D)$$

e) $\emptyset$ (n + 2) excited - $\emptyset$ n-excited

This corresponds to the annihilation of two pairs. Figure XI e) gives the following expression :

$$(a b^* | c d^*) \text{ DG } 20_{\gamma\gamma}, (A, B, C, D)$$

Cases d) and e) belong to the bubble diagram type.

Appendix B gives the process for calculation of all the DG matrix.

A short program DIAGR have been written which calculate all

DGPQ $_{\gamma\gamma}, (ABCD)$ where P is the number of pairs annihilated and Q the number of pairs created.

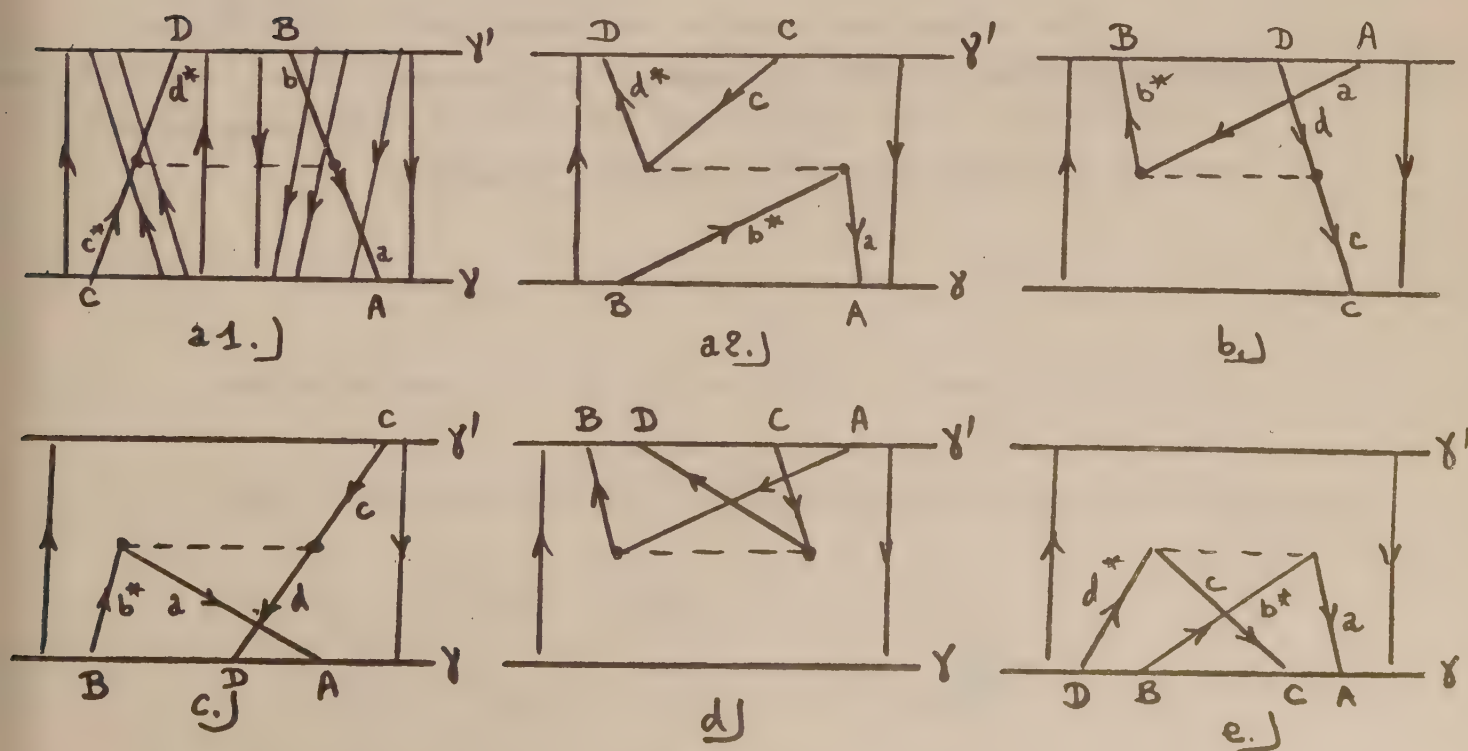


fig XI

CONCLUSION

We have given here practical use and calculations of orbital diagrams for the perturbation theory. One directly practical advantage of such as formulation is in an explicit expression for the successive orders of perturbation in a given multiplicity and hence in optimization of the number of integrals which appear in the development of perturbation. This property will be applied to a second order perturbation treatment of a set of quasi-degenerate molecular excited states. But it also offers many possibilities for problems in which the spin symmetry adaptation is of great importance. We have limited ourselves here to spin independent operators but the spin dependent case has been studied in another paper.

A problem is now the use of occupation-branching-number representation to work with non orthogonal basis and its application to the spin optimized self consistent field method ^{16, 17}.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Professors R. LEFEBVRE and TEISSIER du CROS for their interest in this work, to Drs Y. GUISSANI and B. LEVY for many useful discussions and to Dr F. GUERIN for her contribution in the conception of the computer program.

APPENDIX A

SANDARS' RULES FOR SIGNS OF ORBITAL DIAGRAMS

The sign is given by $(-1)^{n_c}$ where n_c is the number of crossings of the propagation lines. For each interaction point, the crossing rule is as follows : the propagation line must reach the interaction point with a direction of propagation towards the increasing time after it has gone around on the right of the interaction point (See figure V). In particular this gives a plus sign for a particle-particle interaction and minus sign for a hole-hole interaction.

APPENDIX B

COMPUTATION OF THE SPIN DIAGRAMS

There are five kinds of diagrams, given in figure X which are used in the perturbation all orders. But this can be reduced to the calculation of the type a), which gives the interaction between n - and $(n+1)$ - excited states.

To do this, the program DIAGR first builds up the branching paths γ

$$\gamma = (\Sigma_{2n}, \Sigma_{2n-1}, \dots, \Sigma_{n+1}, \Sigma_n, \dots, \Sigma_2, \Sigma_1)$$

$$\gamma' = (\Sigma'_{2n+2}, \dots, \Sigma'_j, \dots, \Sigma'_{n+2}, \Sigma'_{n+1}, \dots, \Sigma'_1, \dots, \Sigma'_1)$$

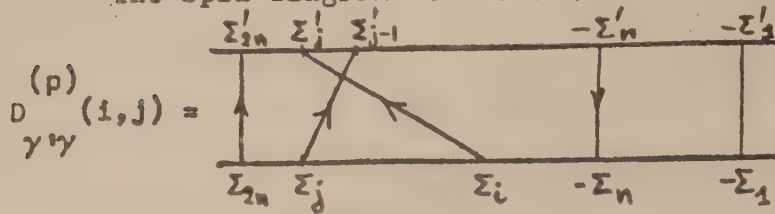
and calculates $S_p = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_p$ and $S'_p = \Sigma'_1 + \Sigma'_2 + \dots + \Sigma'_p$.

Then it constructs new γ'_s in the particle-hole representation :

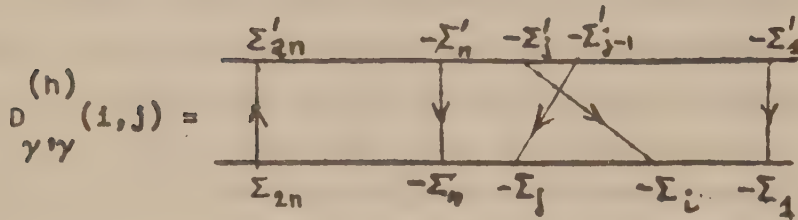
$$\gamma_{p-h} = (\Sigma_{2n}, \dots, \Sigma_{n+1}, -\Sigma_n, \dots, \Sigma_1)$$

$$\gamma'_{p-h} = (\Sigma'_{2n+2}, \dots, \Sigma'_j, \dots, \Sigma'_{n+2}, \overbrace{\Sigma'_{n+1}}^{-\Sigma'_{n+1}}, \dots, -\Sigma'_1)$$

The spin diagrams to be calculated are



for particles
permutations
($i, j > n$)



for holes
permutations
($i, j \leq n$)

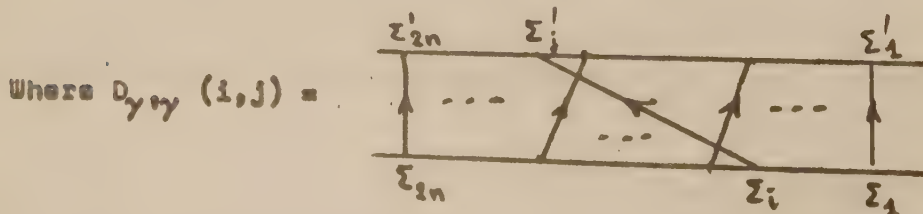
Using the relation

$$\begin{array}{c} \Sigma'_k \\ \uparrow \\ \Sigma_k \end{array} = (-1)^{\Sigma'_k - \Sigma_k} \begin{array}{c} -\Sigma'_k \\ \downarrow \\ -\Sigma_k \end{array}$$

this gives for the two cases

$$D_{\gamma\gamma}^{(p)}(i,j) = D_{\gamma\gamma}^{(h)}(i,j) \quad i, j > n$$

$$D_{\gamma\gamma}^{(h)}(i,j) = D_{\gamma\gamma}^{(p)}(i,j) \quad i, j < n$$



and now the problem is solved using a recursion, written in the
following diagrammatic equation for the case $i > j$

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram} = \frac{[s_k - \Sigma'_k]^{\frac{1}{2}} [s_{k-1}]^{\frac{1}{2}}}{[s_k]} \times \text{Diagram}_1 + \frac{(-1)^{\frac{1}{2} - \Sigma'_k}}{[s_k]} \times \text{Diagram}_2
 \end{aligned}$$

The first term of the recursion is :

$$= \delta_{\gamma\gamma'}$$

It is then easy to introduce the signs associated with the crossing of the lines as indicated in paragraph II 11) when $j < i$ we use the relation :

$$D_{\gamma\gamma'}(i,j) = D_{\gamma'\gamma}(j,i)$$

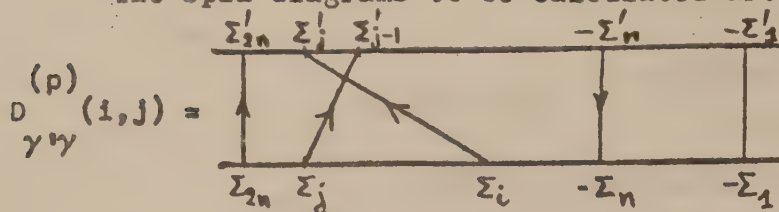
and when $i = j$

$$D_{\gamma\gamma'}(i,j) = \delta_{\gamma\gamma'}$$

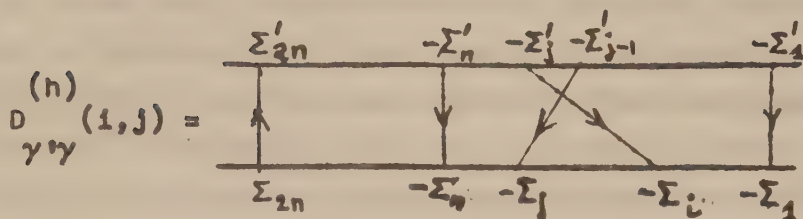
Then finally :

$$D_{\gamma\gamma'}^{G00}(ABCD) = \sum_{\rho} D_{\gamma\rho}(AB) \times D_{\rho\gamma'}(CD)$$

The spin diagrams to be calculated are



for particles
permutations
($i, j > n$)



for holes
permutations
($i, j \leq n$)

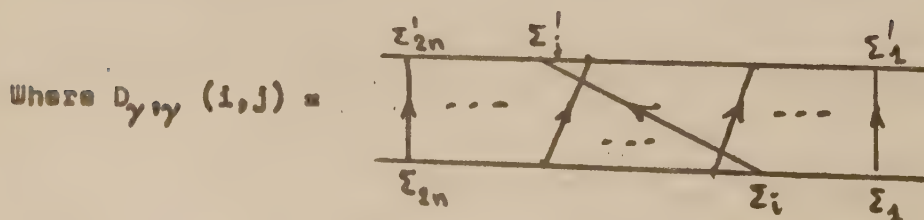
Using the relation

$$\begin{array}{c} \Sigma'_k \\ \uparrow \\ \Sigma_k \end{array} = (-1)^{\Sigma'_k - \Sigma_k} \begin{array}{c} -\Sigma'_k \\ \downarrow \\ -\Sigma_k \end{array}$$

this gives for the two cases

$$D_{\gamma\gamma}^{(p)}(i,j) = D_{\gamma\gamma}(i,j) \quad i, j > n$$

$$D_{\gamma\gamma}^{(h)}(i,j) = D_{\gamma\gamma}(i,j) \quad i, j < n$$



and now the problem is solved using a recursion, written in the following diagrammatic equation for the case $j > i$

$$\begin{array}{c} \Sigma'_{k+1} \quad \Sigma'_k \quad \Sigma'_{k-1} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{array} = \frac{[s_k - \Sigma'_k]^{\frac{1}{2}} [s_{k-1}]^{\frac{1}{2}}}{[s_k]} \times \begin{array}{c} \Sigma'_{k+1} \quad \Sigma'_{k-1} \quad \Sigma'_k \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{array} + \frac{(-1)^{\frac{1}{2} - \Sigma'_k}}{[s_k]} \begin{array}{c} \Sigma'_{k+1} \quad \Sigma'_k \quad \Sigma'_{k-1} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{array}$$

The first term of the recursion is :

$$\begin{array}{c} \Sigma'_i \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{array} = \delta_{\gamma\gamma'}$$

It is then easy to introduce the signs associated with the crossing of the lines as indicated in paragraph II ii)

when $j < i$ we use the relation :

$$D_{\gamma\gamma'}(i, j) = D_{\gamma'\gamma}(j, i)$$

and when $i = j$

$$D_{\gamma\gamma'}(i, j) = \delta_{\gamma\gamma'}$$

Then finally :

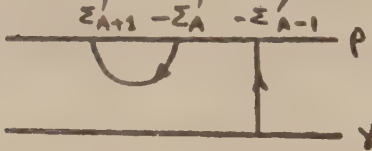
$$D_{\gamma\gamma'}^{G00}(ABCD) = \sum_{\rho} D_{\gamma\rho}(AB) \times D_{\rho\gamma'}(CD)$$

The other matrix elements are calculated using the $D_{YY'}(i, j)$:

For $DG01_{YY'}(ABCD)$ (Fig XI b) one first calculates :

$$DG01_{YY'}(AB) \equiv DG01_{YY'}(A, B, CC).$$

The starting element is

$$x_{y\rho}(A, A+1) = \frac{\Sigma'_{A+1} - \Sigma'_A - \Sigma'_{A-1}}{[S'_A]^{\frac{1}{2}} \cdot \prod_i [S'_{A-1}]^{\frac{1}{2}}} = 0 \quad \Sigma'_A + \Sigma'_{A+1}, 0$$


Then

$$DG01_{YY'}(AB) = (-1)^{S'_{N+1} - S'_A - S_N + S_{A-1}} \sum_{\rho} x_{y\rho}(A, A+1) x_{D\rho y'}(A+1,$$

It remains to effect the permutation CD to obtain $DG01_{YY'}(A, B, C, D)$.

$DG10(A, B, C, D)$ is simply its transposed :

$$DG11_{YY'}(ABCD) = \sum_{\rho} DG10_{y\rho}(AB) DG01_{\rho y'}(CD)$$

$$DG02_{YY'}(ABCD) = \sum_{\rho} DG01_{y\rho}(CD) DG01_{\rho y'}(AB)$$

using the devise drawn on figure XII

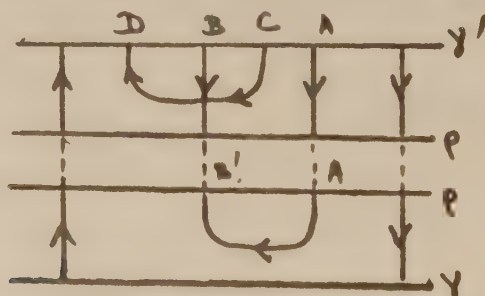


Figure XII

and $DG20$ is simply its transposed.

- 1 . K.A. BRUECKNER, Phys. Rev. 97, 1353, (1955) ; 100, 36, (1955) ;
The Many-body Problem (WILEY, New York, 1959). J. GOLDSTONE,
Proc. Roy. Soc. (London) A 239, 267, (1957). N.M. HUGENHOLTZ,
Physica 23, 481, (1957).
- 2 . K.A. BRUECKNER and J.L. GAMMEL, Phys. Rev. 109, 1023, (1958) ;
K.A. BRUECKNER and K.S. MASTERSON Jr., *ibid.* 128, 2267, (1962).
- 3 . H.P. KELLY, Phys. Rev. 131, 684, (1963); 136, B 896, (1964).
J. ČIŽEK, J. Chem. Phys. 45, 11, 4256, (1966). V.V. TOLMACHEV,
The field form of the Perturbation theory Applied to Many-Electron
Problems of Atoms and Molecules, Rotaprint, University of TARTA,
1963 (in Russian) (unpublished). P.G.H. SANDARS, in Colloques
Internationaux du C.N.R.S., PARIS, 1966 (unpublished). J.R. MALRIEU,
J. Chem. Phys. 47, 4555, (1967).
- 4 . T. KATO, Prog. Théor. Phys. 4, 154, (1949).
- 5 . C. BLOCH, Nuclear Physics, 6, 329, (1958).
- 6 . C. BLOCH and J. HOROWITZ, Nucl. Phys. 8, 91, (1958).
- 7 . B.H. BRANDOW, Many Body Description of Nuclear Structure and Reaction,
éditée by C. Bloch (Academic, NEW YORK, 1966); Rev. Mod. Phys. 39,
771, (1967).
- 8 . P.G.H. SANDARS, Advances in Chemical Physics, Vol. XIV, edited by
R. LEFEBVRE and C. MOSER (Interscience, NEW YORK) (1969). A linked
diagram treatment of configuration interaction in open shell Atoms.
- 9 . V.V. TOLMACHEV, The field theoretic form of the perturbation theory
for many electron Atoms. Advances in Chemical Physics, Vol. XIV,
edited by R. LEFEBVRE and C. MOSER (Interscience, NEW YORK) 1969.
See also the bibliography given in this book.
10. J.F. GOUYET, Phys. Rev., A2, 139, (1970) ; A2, 1286, (1970)

.../...

11. H.J. SILVERSTONE, J. Chem. Phys. 54, 2325, (1971).
12. J.O. HIRSCHFELDER, Intern. J. Quantum Chem. 3, 731, (1969).
13. J.M. CHOI, J. Math. Phys. 10, 2142, (1969).
14. P.O. LOWDIN, J. Math. Phys. 3, 969, (1962).
15. J.F. GOUYET, J. Math. Phys., to be published (April 1972).
16. W.A. GODDARD III, Phys. Rev. 157, 73, (1967), 157, 81, (1967) ;
157, 93, (1967). U. KALDOR and F.E. HARRIS, Phys. Rev. 183, 1, (1969)
U. KALDOR, Phys. Rev. A1, 1586, (1970) ; W.A. GODDARD, Phys. Rev. 183,
48, (1969) ; U. KALDOR, J. Chem. Phys. 48, 835, (1968), Phys. Rev. 183,
19, (1968).
17. M. MOSHINSKY and T.Y. SELIGMAN, Group Theory and second quantization
for non-orthogonal orbitals, submitted for publication in the Amos
Shalit memorial Volume of Annals of Physics. In this paper the authors
use Gelfand States; there exists a complete correspondence between
Gelfand state and our occupation-branching-number state : for instance
2 2 1 0 0 is the same state than
2 1 1 0 $\{(N)\rangle = (1-\frac{1}{2})(0\frac{1}{2})(1-\frac{1}{2})(1\frac{1}{2})(1-\frac{1}{2})(1\frac{1}{2})(0-\frac{1}{2})(1\frac{1}{2})\rangle$
2 1 0 which γ is simply $(-\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.
2 1
1
Then these two presentations give two aspects of the
same entity, each one having its own advantage.

SPIN DEPENDENT OPERATORS
IN THE OCCUPATION-BRANCHING NUMBER
REPRESENTATION

J.F. GUYET

Laboratoire d'Optique et Physique Moléculaire*
Ecole Polytechnique, Paris, France

The equivalent spin dependent operators in the occupation-branching number representation are built up, in the cases of mono-electronic and bielectronic operators. The spin-orbit and the spin-spin coupling are the most important operators of this kind. The associated diagrammatic representation is given.

*Formerly J. VIGNAL Laboratory

I. INTRODUCTION

An extension of the linked diagram expansion for degenerate states including spin symmetry has been given in two previous works^{1,2}. The method, closely related with the second quantization formalism, was called occupation-branching number representation. Equivalent mono- and bi-electronic operators were defined but only for spin-independent operators.

In this paper we wish to build up the equivalent operators in the spin dependent case.

II. THE OCCUPATION-BRANCHING NUMBER REPRESENTATION²

A state is defined by the occupation number N_i of a couple (ξ_i, Σ_i) given in a standard order. ξ_i is the orbital quantum number and $\Sigma_i = \pm \frac{1}{2}$ gives the way in which the i^{th} -electron is coupled to the foregoing electrons with respect to the spin

$$\text{Let } |\{N\}\rangle = |\dots N_{2k}(\xi_k - \frac{1}{2}) N_{2k-1}(\xi_k \frac{1}{2}) \dots N_2(\xi_1 - \frac{1}{2}) N_1(\xi_1 \frac{1}{2})\rangle; N_i = 0, 1$$

be a state with p electrons and with total spin

$$S = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_p; \Sigma_i \text{ of the occupied } N_i(\xi_i, \Sigma_i) : \{N_i = 1\}$$

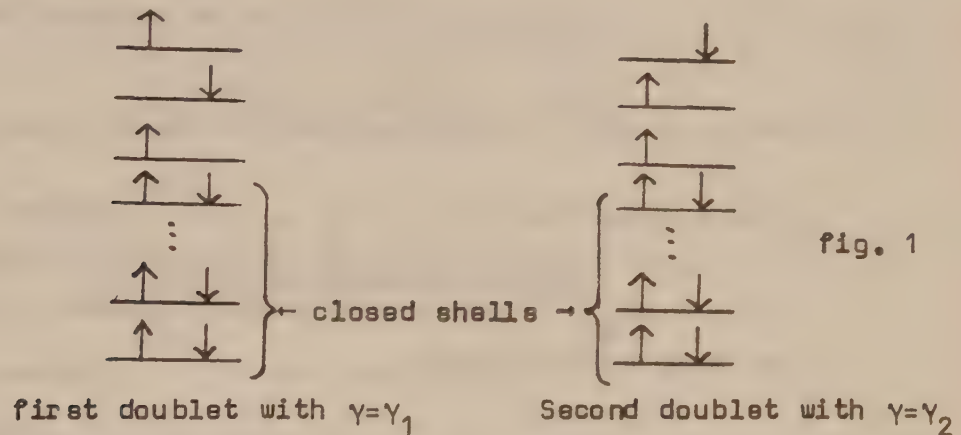
The different manner in which the Σ 's are distributed is associated with a path γ of the branching diagram

$$\gamma = (\Sigma_p, \dots, \Sigma_2, \Sigma_1)$$

For example the two doublets of a three open-shells system have the two following γ :

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \underbrace{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}_{\text{closed shells}}) \\ \gamma_2 &= (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \underbrace{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}_{\text{closed shells}}) \end{aligned}$$

A representation of the two γ , corresponding to the two doublets given in fig. 1



A scalar product can be defined and we have shown² that

$$\langle \{N\} | \{N'\} \rangle = \delta_{NN'} \quad (4)$$

Note that on paper II² an imprecision subsists in the normalization of $|\{N\}\rangle$ in the case of complete shells following shells of which the total spin S_c is different from zero. In this case the coefficient of normalization N_c of $|\{N\}\rangle$ must be

$$N_c = \prod_c \left(\frac{2S_c + 1}{2S_c + 2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Naturally when all $S_c = 0$ it reduces to $N_c = 2^{-c/2}$. More details can be found in appendix C.

The creation operator $\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger}$ creates an electron on the orbital ξ coupled, to give the total spin $S' = S + \Sigma$:

$$\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger} | \{N\} \rangle\rangle = | 1_{\xi\Sigma} \{N\} \rangle\rangle$$

This state is in general not standard and not normalized to unity

An operator $\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger}$ can be written in the form :

$$\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger} = w \mathcal{A}^{\xi\Sigma\dagger} = w a^{\xi\sigma\dagger} S_{\Sigma}^{\dagger}$$

with a summation on $\sigma = \pm \frac{1}{2}$; $a^{\xi\sigma\dagger}$ is the usual creation operator of a spin orbital ($\xi\sigma$) ; $S_{\Sigma}^{\dagger}$ an operator giving the coupling scheme and $w = [S_{op}]^{-\frac{1}{2}}$ is a normalization operator (inverse square root the spin multiplicity).

The annihilator is the adjoint of $\mathcal{B}^{\xi\Sigma\dagger}$:

$$\mathcal{B}^{\xi\Sigma} = \mathcal{A}^{\xi\Sigma} \cdot w = a^{\xi\sigma} S_{\Sigma} \cdot w$$

III. REDUCED MATRIX ELEMENTS

Let us consider two states,

$$| [S]_{N_Y} \rangle\rangle = N_c \mathcal{B}^{\xi_n \Sigma_{nt}} \dots \mathcal{B}^{\xi_1 \Sigma_{1t}} | 0 \rangle\rangle$$

$$| [S']_{N'_Y} \rangle\rangle = N_{c'} \mathcal{B}^{\xi'_n \Sigma'_{nt}} \dots \mathcal{B}^{\xi'_1 \Sigma'_{1t}} | 0 \rangle\rangle$$

The $(\xi\Sigma)$ are in a standard order and N_c, N_c are $[S_1]$ the normalization coefficients and spin dependant operator of which components are 0_{S_1} . Then the reduced matrix element can be written (See paper I formula (31))

$$\begin{aligned} \langle N'_{S_1 Y'} || 0_{S_1} || N_{S_1 Y} \rangle &\equiv \langle [S_1]_{N' Y'} | [S_1]_0 | [S_1]_{N_Y} \rangle \\ &= \langle 0 | a^{\xi_1 \sigma_1} \dots a^{\xi_n \sigma_n} 0_{S_1}^{M_1} a^{\xi_n \sigma_n} \dots a^{\xi_1 \sigma_1} | 0 \rangle \\ &= (z^0 | s_{\sigma_1}^{\xi_1} w \dots s_{\sigma_n}^{\xi_n} w w_{M_1}^{S_1} w s_{\sigma_n}^{\xi_n} \dots w s_{\sigma_1}^{\xi_1} | z^0) \quad (9) \end{aligned}$$

where $w_{M_1}^{S_1}$ has been defined as the components of a unit operator w^{S_1} .

IV. MONOELECTRONIC OPERATORS

The operator $[S_1]_F$ can be written :

$$[S_1]_F = \sum_i [S_1]_f(i) \quad (10)$$

i designating the coordinates of the i^{th} particle.

The components are $F_{S_1}^{M_1}$:

$$[S_1]_F = F_{S_1}^{M_1} w_{M_1}^{S_1} ; \quad F_{S_1}^{M_1} = \sum_i f_{S_1}^{M_1}(i) \quad (11)$$

Then the reduced matrix element takes the following form

$$\langle [S_1]_{\Psi' Y'} | [S_1]_F | [S_1]_{\Psi Y} \rangle = N_c' N_c \sum_p (-1)^p \sum_i \prod_{j \neq i} \delta_{\xi_j' \sigma_j'} \delta_{\xi_j \sigma_j}$$

$$\langle \xi_i' \sigma_i' | f_{S_1}^{M_1} | \xi_i \sigma_i \rangle = (z^0 | s_{\sigma_i'}^{\xi_i'} w \dots s_{\sigma_n}^{\xi_n} w w_{M_1}^{S_1} w s_{\sigma_n}^{\xi_n} \dots w s_{\sigma_i}^{\xi_i'} | z^0)$$

where p is a permutation of the spin-orbitals (ξ_j, σ_j)

Using the WIGNER-ECKART theorem

$$\langle \xi'_i \sigma'_i | f_{S_1}^{m_1} | \xi_i \sigma_i \rangle = - \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_1 & \sigma_i \\ \sigma'_i & S_1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \langle \xi'_i || f_{S_1} || \xi_i \rangle$$

and writing

$$[S_1]_T^{\sigma'_i, \sigma_i} = - \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_1 & \sigma_i \\ \sigma'_i & S_1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{matrix} S_1 \\ m_1 \end{matrix}$$

we have

$$\begin{aligned} \langle [S_1]_{\Psi_Y} | [S_1]_F | [S_1]_{\Psi_Y} \rangle &= N_C N_C \sum_P (-1)^P \sum_i \prod_{j \neq i} \delta^{\xi'_j, \xi_{pj}} \delta^{\sigma'_j, \sigma_{pj}} \\ \langle \xi'_i || f_{S_1} || \xi_i \rangle &= (z^0 | s_{\sigma'_1}^{\Sigma'_1} \dots s_{\sigma'_n}^{\Sigma'_n} [S_1]_T^{\sigma'_i, \sigma_i} s_{\sigma_n}^{\Sigma_n \dagger} \dots s_{\sigma_1}^{\Sigma_1 \dagger} | z^0) \quad (1) \end{aligned}$$

This formula enables us firstly to define an equivalent operator, and secondly, to interpret graphically the reduced matrix element.

To seek the equivalent operator we use an identification method. We have shown in part II that a monoelectronic scalar equivalent operator can be written

$$\begin{aligned} F_{\text{equ.}} &= w^{-1} [O]_F^\wedge = \sum_{\xi \xi' \Sigma} \mathcal{B}^{\xi' \Sigma \dagger} \langle \xi' | f | \xi \rangle \mathcal{B}^{\xi \Sigma} \\ &= \sum_{\xi \xi' \Sigma} \langle \xi' | f | \xi \rangle a^{\xi' \sigma' \dagger} a^{\xi \sigma} w s_{\sigma'}^{\Sigma'} \dagger s_{\sigma}^{\Sigma} w \end{aligned} \quad (12)$$

As the reduced matrix element $\langle \xi' || f || \xi \rangle$ is equal to $\sqrt{2} \langle \xi' | f | \xi \rangle$ then if we try to find $[S_1]_{F_{\text{equ}}}$ we obtain

$$w [S_1]_{F_{\text{equ}}} = [S_1]_F^\wedge = \sum_{\xi \xi' \Sigma} \langle \xi' || f_{S_1} || \xi \rangle a^{\xi' \sigma' \dagger} a^{\xi \sigma} w s_{\sigma'}^{\Sigma'} \dagger c_{\Sigma' \Sigma}^{\text{op}} s_{\sigma}^{\Sigma} w$$

where $C_{\Sigma, \Sigma}^{\text{op}}$ is an operator to be determined.

We have to work out the identification

$$\delta_{\sigma' i}^{\sigma' \sigma'} \delta_{\sigma i}^{\sigma \sigma'} w_{\sigma'} S_{\Sigma}^{\dagger} C_{\Sigma, \Sigma}^{\text{op}} S_{\sigma} w \equiv [s_1]_{\tau}^{\sigma' i} ; \sigma_i$$

The values $C_{\Sigma, \Sigma}$ of $C_{\Sigma, \Sigma}^{\text{op}}$ are obtained by the identification

$$(z_{m'}^{\sigma'} | [s_1]_{\tau}^{\sigma' \sigma} | z_m^{\sigma}) \equiv \sum_{\Sigma, \Sigma} C_{\Sigma, \Sigma} (z_{m'}^{\sigma'} | w_{\sigma'} S_{\Sigma}^{\dagger} S_{\sigma} w | z_m^{\sigma})$$

for all S, m, S', m' of the basis spin vectors $|z_m^S\rangle$.

It is shown in appendix I that

$$C_{\Sigma, \Sigma} = (-1)^{\frac{1}{2} + S + S_0 + S_1} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \\ S' & S & S_0 \end{Bmatrix} \quad (14)$$

with $S_0 = S - \Sigma = S' - \Sigma'$

$$\text{Then } C_{\Sigma, \Sigma}^{\text{op}} = (-1)^{S_1} (-1)^{\frac{1}{2} - \Sigma'} (-1)^{[S_{\text{op}}]} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \\ S_{\text{op} + \Sigma'} & S_{\text{op} + \Sigma} & S_{\text{op}} \end{Bmatrix} \quad (15)$$

so that $C_{\Sigma, \Sigma}^{\text{op}} |z_{m_0}^{S_0}\rangle = C_{\Sigma, \Sigma} |z_{m_0}^{S_0}\rangle$

The coefficient $C_{\Sigma, \Sigma}$ has an important asymptotic property³

$$C_{\Sigma, \Sigma} \underset{S_0 \rightarrow \infty}{\sim} \frac{(-1)^{S_1 - \Lambda_1}}{[S_0]^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \Sigma & \Lambda_1 \\ \Sigma & \frac{1}{2} & S_1 \end{pmatrix} \text{ where } \Lambda_1 = \Sigma' - \Sigma \quad (16)$$

The equivalent operator can now be written :

$$[s_1]_{\tau}^{\Lambda} = \sum_{\substack{\xi, \xi' \\ \Sigma, \Sigma}} \langle \xi' | [s_1]_{\tau} | \xi \rangle \mathcal{B}^{\xi, \Sigma'} C_{\Sigma, \Sigma}^{\text{op}} \mathcal{B}^{\xi \Sigma} \quad (17)$$

we then use the generalizing definition

$$\langle (\xi' \Sigma' | [s_1]_F | \xi \Sigma) \rangle = \langle \xi' || f_{s_1} || \xi \rangle C_{\Sigma' \Sigma}^{\text{op}} \quad (18)$$

which gives for $[s_1]_F$:

$$[s_1]_F^\wedge = \sum_{\substack{\xi' \xi \\ \Sigma' \Sigma}} \mathcal{B}^{\xi' \Sigma'} \langle (\xi' \Sigma' | [s_1]_F | \xi \Sigma) \rangle \mathcal{B}^{\xi \Sigma} \quad (19)$$

Now graphically we can use formula (12) and suppose the sets $\{\xi'_j\}$ and $\{\xi_j\}$ in a standard order. For ^{instance} if the two sets differ only by the orbitals ξ'_1 and ξ_1 respectively

$$\begin{aligned} \langle (\Psi'_{Y'} | [s_1]_F^\wedge | \Psi_Y) \rangle &= \langle \xi'_1 || f_{s_1} || \xi_1 \rangle \prod_{j \neq 1} \delta^{\sigma'_j, \sigma_j} \\ (z^0 | s_{\sigma'_1}^{\Sigma'_1} w \dots s_{\sigma'_i}^{\Sigma'_i} w \dots s_{\sigma'_n}^{\Sigma'_n} [s_1]_T^{\sigma'_1; \sigma_1} w s_{\sigma_n}^{\Sigma_n^+} \dots w s_{\sigma_1}^{\Sigma_1^+} \dots w s_{\sigma_1}^{\Sigma_1^+} | z^0) \end{aligned}$$

Using the results of Appendix B it is possible to calculate the expression

$$\begin{aligned} &\prod_{j \neq 1} \delta^{\sigma'_j, \sigma_j} (z^0 | s_{\sigma'_1}^{\Sigma'_1} w \dots s_{\sigma'_i}^{\Sigma'_i} w \dots s_{\sigma'_n}^{\Sigma'_n} [s_1]_T^{\sigma'_1; \sigma_1} w s_{\sigma_n}^{\Sigma_n^+} \dots w s_{\sigma_1}^{\Sigma_1^+} \dots w s_{\sigma_1}^{\Sigma_1^+} | z^0) \\ &= \prod_{j=1}^{i-1} \delta^{\Sigma'_j, \Sigma_j} O_{s_1}^{\Sigma'_i, \Sigma_i} (s_{i-1}) \prod_{k=i+1}^n X_{s_1}^{\Sigma'_k, \Sigma_k} (s_{k-1}, s'_{k-1}) \quad (20) \end{aligned}$$

With $s_k = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_k$; $s'_k = \Sigma'_1 + \Sigma'_2 + \dots + \Sigma'_k$

$$\text{and } O_{s_1}^{\Sigma'_1, \Sigma_1} (s) = (-1)^{\frac{1}{2} - \Sigma_1} \left[\frac{\Sigma_1! (1+\Sigma_1)! (1+\Sigma'_1)! (2s+1+2\Sigma+2\Sigma')}{3! [s] (2s+1+\Sigma+\Sigma')} \right]^{\frac{1}{2}} C_{\Sigma}^{\Sigma'}$$

$[s+\Sigma]^{\frac{1}{2}} [s'+\Sigma']^{\frac{1}{2}} X_1^{\Sigma, \Sigma'} (s, s')$ being given by table 1.

Then the reduced matrix element is

$$\langle \begin{matrix} [s'] \\ \Psi'_{Y'} \end{matrix} | \begin{matrix} [s_1] \\ G \end{matrix} | \begin{matrix} [s] \\ \Psi_Y \end{matrix} \rangle = \frac{1}{2} N_c N_c \sum_p (-1)^p \sum_{i \neq j} \prod_{k \neq 1, j} \delta^{s'_k, s_{pk}} \delta^{\sigma'_k, \sigma_k}$$

$$\langle s'_i \sigma'_i s'_j \sigma'_j | g_{s_1}^{m_1} | s_i \sigma_i s_j \sigma_j \rangle (z^0 | s_{\sigma'_1}^{\Sigma'_1} w \dots s_{\sigma'_n}^{\Sigma'_n} w_{m_1}^{s_1} w_{\sigma_n}^{\Sigma_n^+} \dots w_{\sigma_1}^{\Sigma_1^+} | z^0)$$

We define an operator T' by the relation

$$\langle s'_i \sigma'_i s'_j \sigma'_j | g_{s_1}^{m_1} | s_i \sigma_i s_j \sigma_j \rangle_{w_{m_1}^{s_1}} = \langle s'_i s'_j | g | s_i s_j \rangle \langle \frac{1}{2} \| u_s \| \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{1}{2} \| v_{s_b} \| \frac{1}{2} \rangle$$

$$\times (s_a s_b) s_{1T} \sigma'_i \sigma'_j ; \sigma_j \sigma_i$$

with

$$(s_a s_b) s_{1T} \sigma'_i \sigma'_j ; \sigma_j \sigma_i = w_{m_1}^{s_1} \begin{pmatrix} m_1 & s_a & s_b \\ s_1 & m_a & m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_a & \sigma_i \\ \sigma'_i & s_a & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_b & \sigma'_j \\ \sigma'_j & s_b & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

The problem is now to find an operator $C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}^{op}$ so that

$$(s_a s_b) s_{1T} \sigma'_a \sigma'_b ; \sigma_b \sigma_a = w_{\sigma'_a}^{\Sigma'_a} w_{\sigma'_b}^{\Sigma'_b} C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}^{op} w_{\sigma_b}^{\Sigma_b} w_{\sigma_a}^{\Sigma_a}$$

$C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}^{op}$ is determined by an identification similar to the one in the mono-electronic case and the demonstration can be found in appendix D.

$$C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}^{op} = (-1)^{\frac{1}{2} \Sigma'_b + 2(\Sigma'_a + \Sigma_b) + s_a + s_1} [s_1]^{\frac{1}{2}} [s_{op} + \Sigma_b]^{\frac{1}{2}} [s_{op} + \Sigma'_b]^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} s_b \right\}$$

$$\left\{ \begin{matrix} s_a & s_b & s_1 \\ \frac{1}{2} & s_{op} + \Sigma_b & s_{op} + \Sigma'_a + \Sigma_b \\ \frac{1}{2} & s_{op} + \Sigma'_b & s_{op} + \Sigma'_a + \Sigma'_b \end{matrix} \right\}$$

In the particular case where $S_a = S_b = S_1 = 0$ we find

$$C_{\Sigma_a \Sigma_b \Sigma_a} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{\delta_{\Sigma_a \Sigma_a} \delta_{\Sigma_b \Sigma_b}}{[S]^{\frac{1}{2}}}$$

which corresponds to the scalar bielectronic operator.

The generalized definition

$$\langle (\xi'_1 \Sigma'_1 \xi'_2 \Sigma'_2 | [(S_a S_b) S_1]_9 | \xi_1 \Sigma_1 \xi_2 \Sigma_2) \rangle = \langle \xi'_1 \Sigma'_1 \xi'_2 \Sigma'_2 | g (S_a S_b) S_1 | \xi_1 \Sigma_1 \xi_2 \Sigma_2 \rangle^{op} C_{\Sigma'_1 \Sigma'_2 \Sigma_1 \Sigma_2} \quad (25)$$

gives

$$[S_1]_G^\wedge = \sum_{(\xi, \Sigma)} \mathcal{B}^{\xi'_1 \Sigma'_1 \dagger} \mathcal{B}^{\xi'_2 \Sigma'_2 \dagger} \langle (\xi'_1 \Sigma'_1 \xi'_2 \Sigma'_2 | [S_1]_9^\wedge | \xi_1 \Sigma_1 \xi_2 \Sigma_2) \rangle \mathcal{B}^{\xi_2 \Sigma_2} \mathcal{B}^{\xi_1 \Sigma_1} \quad (26)$$

Graphically we use expression (23) in a similar manner to the mono-electronic case (formula 20) as it is seen in appendix E.

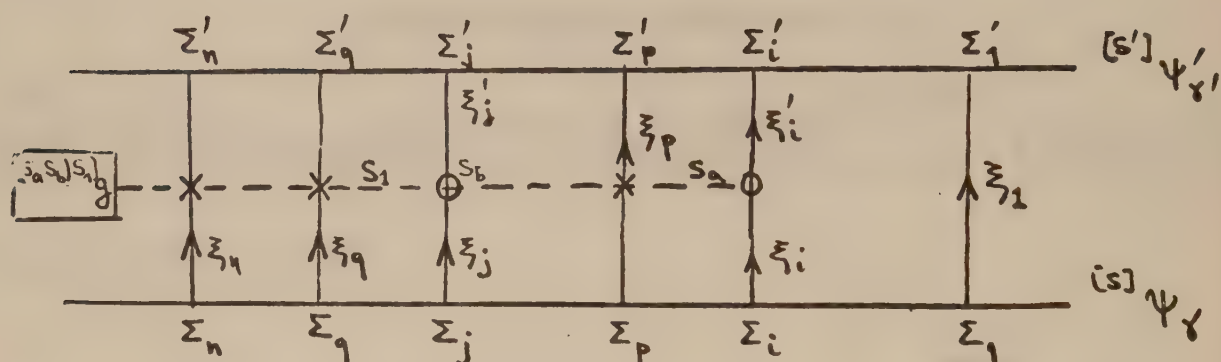
The spin-recoupling part gives then

$$M = \prod_{k=1}^{i-1} \sum_{\Sigma_k} X^{\Sigma_k \Sigma_k} \prod_{S_a} \sum_{\Sigma_i} X^{\Sigma_i \Sigma_i} (S_i - 1) \prod_{k=i+1}^{j-1} \sum_{\Sigma_k} X^{\Sigma_k \Sigma_k} (S_{k-1}, S'_{k-1}) \prod_{S_b} \sum_{\Sigma_j} X^{\Sigma_j \Sigma_j} (S_{j-1}, S'_{j-1}) \prod_{k=j+1}^n \sum_{\Sigma_k} X^{\Sigma_k \Sigma_k} (S_{k-1}, S'_{k-1})$$

where

$${}^{\Sigma, \Sigma}_{0, S_b(S_a S_1)}(s, s') = (-1)^{s' - s + 2\Sigma - S_b - S_1} [s]^{\frac{1}{2}} [s']^{\frac{1}{2}} [S_1]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} S_a & S_b & S_1 \\ s & \frac{1}{2} & s + \Sigma \\ s' & \frac{1}{2} & s' + \Sigma \end{Bmatrix}$$

This is graphically shown on figure 3.



CONCLUSION

This paper gives in the branching occupation number representation, the expressions for the equivalent monoelectronic and bielectronic spin dependant operators which can be then inserted in a more general perturbation treatment of excited states. For clarity and simplicity it has been restricted to particle representation. In the particle-hole representation ^{-hole}hole and particle-hole interactions introduce little modifications in the foregoing derivations.

ACKNOWLEDGMENTS

The author should like to thank Professor R. LEFEBVRE and Professor F. TEISSIER du CROS for their interest to this work, Dr. M. BOITEUX for many valuable discussions and suggestions.

APPENDIX A : DETERMINATION OF THE $C_{\Sigma', \Sigma}^{op}$ in $\langle \xi' \Sigma' | \begin{smallmatrix} [S_1] \\ p \end{smallmatrix} | \xi \Sigma \rangle$:

The expression of the $C_{\Sigma', \Sigma}$ is obtained by the following identification for all S, m, S', m' :

$$\begin{pmatrix} S' & [S_1] \\ z & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma & \sigma \\ T & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ m \end{pmatrix} = \sum_{\Sigma', \Sigma} C_{\Sigma', \Sigma} \begin{pmatrix} S' & \Sigma' \\ z & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Sigma' & \Sigma' \\ w & \sigma' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Sigma \\ \sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ w & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ m \end{pmatrix}$$

Using the expressions :

$$\begin{pmatrix} S' & S_1 \\ z & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m' & S_1 & S \\ S' & m_1 & m \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \Sigma \\ \sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ w & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ m \end{pmatrix} = [S - \Sigma]^{\frac{1}{2}} (-1)^{S-m} (-1)^{\frac{1}{2}-\Sigma} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & S & S-\Sigma \\ -\sigma & m & -m+\sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S-\Sigma \\ z & m-\sigma \end{pmatrix}$$

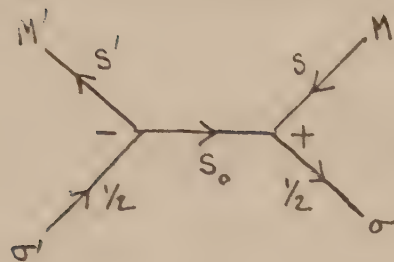
After some manipulations

$$\begin{pmatrix} m' & S_1 & S \\ S' & m_1 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_1 & \sigma \\ \sigma' & S_1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \sum_{\Sigma', \Sigma} C_{\Sigma', \Sigma} [S - \Sigma] \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m' & -m' + \sigma \\ \sigma' & S' & S' - \Sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma & S & S-\Sigma \\ \frac{1}{2} & m & -m + \sigma \end{pmatrix}$$

This can be graphically represented, using Yutsis-Levinson⁴ and Vanagas angular diagrams :

$$= \sum_{\Sigma', \Sigma} C_{\Sigma', \Sigma} [S - \Sigma] \delta_{S' - \Sigma', S - \Sigma} \quad (I)$$

Considering the following angular diagram :



for a given S_0

we can join the corresponding free lines of the identity (I) and obtain :

$$C_{\Sigma, \Sigma} [S - \Sigma] \delta_{S-\Sigma, S'-\Sigma'}$$

Then :

$$C_{\Sigma, \Sigma} = (-1)^{\frac{1}{2} + S + S_0 + S_1} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \\ S' & S & S_0 \end{Bmatrix} \text{ with } S_0 = S - \Sigma = S' - \Sigma'$$

Two cases are possible :

a. $S_1 = 0$ then

$$C_{\Sigma, \Sigma} = \frac{\delta_{\Sigma, \Sigma}}{\sqrt{2} [S]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{and}$$

$$[0]_{\tau}^{\sigma, \sigma'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sum_{\Sigma} w_{\sigma'}^{\Sigma} \dagger w_{\sigma}^{\Sigma} \right) [s_{op}]^{-\frac{1}{2}}$$

b. $S_1 = 1$ then

$$c_{\Sigma, \Sigma}^{\text{op}} = \frac{(-1)^{\frac{1}{2} - \Sigma'}}{[s_{\text{op}}]^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{(1 + \Sigma' - \Sigma) ! (1 + \Sigma - \Sigma') !}{3 !} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{[s_{\text{op}}] + 2(\Sigma + \Sigma')}{[s_{\text{op}}] + (\Sigma + \Sigma')} \right)^{\frac{1}{2}}$$

To calculate the expression

$$m = \prod_{j \neq 1} \delta^{\sigma'_j \sigma_j} j(z^0 | s^{\sigma'_1}_{\sigma_1} w \dots s^{\sigma'_i}_{\sigma_i} w \dots s^{\sigma'_n}_{\sigma_n} w \dots [s_1]_{\tau}^{\sigma'_i \sigma_i} s^{\sigma_n \dagger}_{\sigma_n} \dots s^{\sigma_1 \dagger}_{\sigma_1} w s^{\sigma_1 \dagger}_{\sigma_1})$$

we use a recursion formula. Then writing $S = \bar{S} + \Sigma$, $m = \bar{m} + \sigma$ and $S' = \bar{S}' + \Sigma'$, $m' = \bar{m}' + \sigma'$ we first determine

$$K = \delta^{\sigma'\sigma} \left(z \begin{array}{c|c} \bar{S}' & \Sigma' \\ \hline \bar{m}' & \sigma' \end{array} \middle| s \quad w \quad w \quad \begin{array}{c|c} s_1 & \Sigma^\dagger \\ \hline m_1 & \sigma \end{array} \middle| z \begin{array}{c} \bar{S} \\ \bar{m} \end{array} \right)$$

Using the definitions of $\psi_{m_1}^{S_1}$ and $S_{\sigma}^{\Sigma^{\dagger}}$ acting on $|\bar{z}_{\bar{m}}^{\bar{S}}\rangle$ we obtain

$$K = (-1)^{\frac{1}{2} + S' + \bar{S} + S_1} [\bar{S}]^{\frac{1}{2}} [\bar{S}']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S & \bar{S} & \frac{1}{2} \\ \bar{S} & S' & S_1 \end{matrix} \right\} (z \frac{\bar{S}'}{\bar{m}} | u \frac{S_1}{m_1} | z \frac{\bar{S}}{\bar{m}}) = (z \frac{\bar{S}'}{\bar{m}} | u \frac{S_1}{m_1} | z \frac{\bar{S}}{\bar{m}}) \times$$

Note that for $S_1 = 0$ we simply have the case of scalar operators

$$X = \delta \frac{\bar{s} \bar{s}}{\delta \Sigma, \Sigma} [s] - \frac{1}{2}$$

The other possible case is $S_1 = 1$ that is to say the case of spin dependent operators.

The table giving the possible values of $[s]^{\frac{1}{2}} [s']^{\frac{1}{2}} \times (\bar{s}, \bar{s}')$ is given table 1.

$\Sigma' \backslash \Sigma$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\sqrt{(\bar{s} + \bar{s}' + 3) (\bar{s} + \bar{s}')}$	$-\sqrt{(\bar{s} - \bar{s}' + 1) (\bar{s} - \bar{s}' + 2)}$
$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{(\bar{s}' - \bar{s} + 1) (\bar{s} - \bar{s}' + 2)}$	$\sqrt{(\bar{s} + \bar{s}' - 1) (\bar{s} + \bar{s}' + 2)}$

table 1

The last expression to be determined is

$$- \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_1 & \sigma \\ \sigma' & s_1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{s}' & \Sigma' \\ z & \bar{m}' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ \sigma' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Sigma' \\ \sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{s}' \\ \bar{m} \end{pmatrix}$$

which is equal to $(-1)^{\frac{1}{2} + s' + \bar{s} + s_1} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & s_1 \\ s' & s & \bar{s} \end{matrix} \right\} \delta^{\bar{s} \bar{s}'}$

Then the element M is :

$$M = \prod_{j=1}^{i-1} \delta^{\Sigma' \Sigma_j} \times (-1)^{\frac{1}{2} + s'_i + s_{i-1} + s_1} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & s_1 \\ s'_i & s_i & s_{i-1} \end{matrix} \right\} \times \prod_{k=1}^{n-1} (-1)^{\frac{1}{2} + s'_{k+1} + s_k + s_1} \times \\ \times [s_k]^{\frac{1}{2}} [s'_k]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} s_{k+1} & s'_{k-1} & s_1 \\ s'_k & s_k & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$$

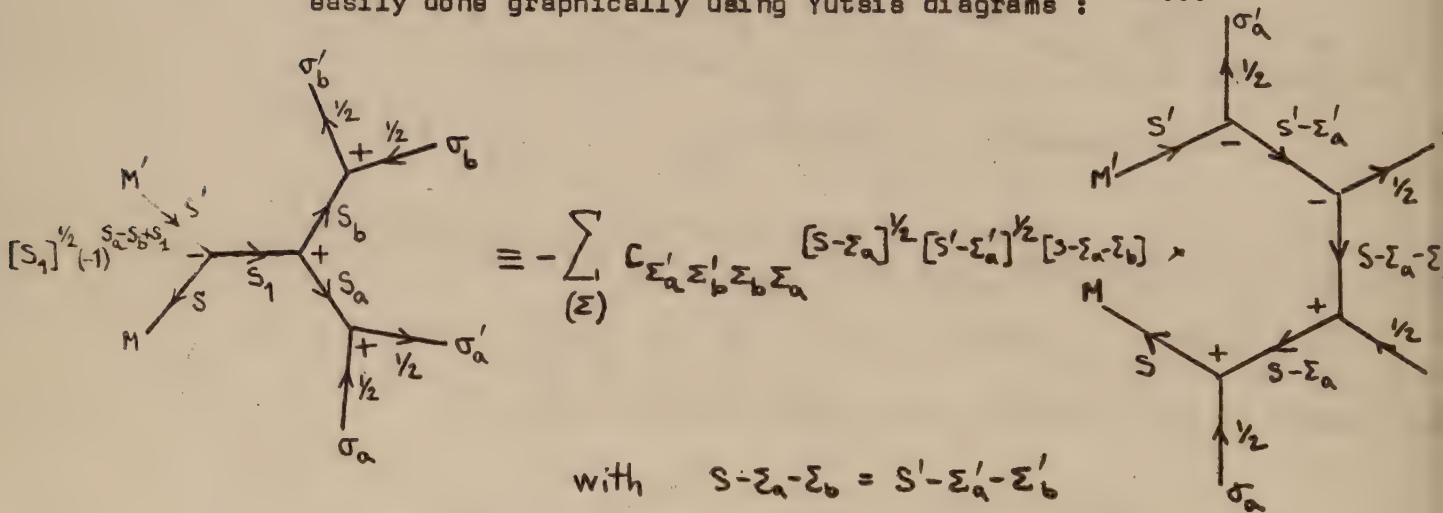
where $s_k = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_k$ and $s'_k = \Sigma'_1 + \Sigma'_2 + \dots + \Sigma'_k$

APPENDIX D : DETERMINATION OF THE $C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}$

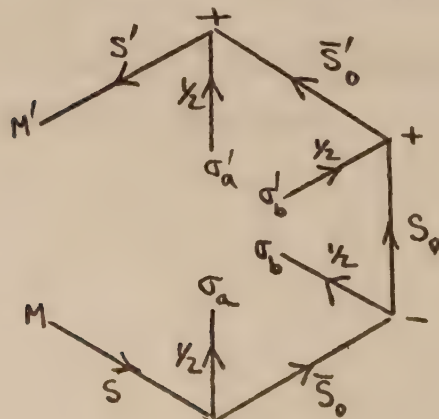
The identity for all S, M, S', M' :

$$\langle z \mid \begin{matrix} S' \\ M' \end{matrix} \mid (S_a S_b) S_1 \mid \begin{matrix} \sigma'_a & \sigma'_b & \sigma_b \\ \sigma_a & \sigma_b & \sigma_a \end{matrix} \mid z \mid \begin{matrix} S \\ M \end{matrix} \rangle \equiv \sum_{(\Sigma)} \langle z \mid \begin{matrix} S' \\ M' \end{matrix} \mid \begin{matrix} \Sigma'_a & \Sigma'_b \\ \sigma'_a & \sigma'_b \end{matrix} \mid \begin{matrix} \Sigma_b & \Sigma_a \\ \sigma_b & \sigma_a \end{matrix} \mid z \mid \begin{matrix} S \\ M \end{matrix} \rangle C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}$$

enables us to determine the values of $C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}$ of $C_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a}^{op}$. This can be easily done graphically using Yutsis diagrams :

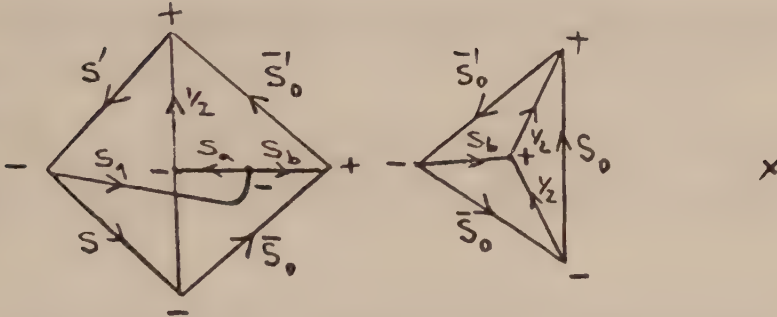


Considering the following angular diagram



for given $\bar{S}_0, S_0, \bar{S}'_0$

we can join the corresponding free lines and obtain



$$\times (-1)^{s_a - s_b + s_1} [s_1]^{\frac{1}{2}} = - \sum_{(\Sigma)} c_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a} \delta_{\bar{s}_0, s - \Sigma_a} \delta_{s_0, s - \Sigma_a - \Sigma_b} \delta_{\bar{s}'_0, s' - \Sigma'_a} [s - \Sigma_a]^{\frac{1}{2}} [s'_a]^{\frac{1}{2}}$$

That is to say

$$c_{\Sigma'_a \Sigma'_b \Sigma_b \Sigma_a} = (-1)^{\frac{1}{2} - \Sigma'_b + 2(\Sigma'_a + \Sigma_b) + s_a + s_1} [s_1]^{\frac{1}{2}} [s_0]^{\frac{1}{2}} [\bar{s}'_0]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} s_a & s_b & s_1 \\ \bar{s}'_0 & s_0 & s \end{matrix} \right\}$$

$$\begin{aligned} \text{with } \bar{s}_0 &= s_0 + \Sigma_b & \bar{s}'_0 &= s_0 + \Sigma'_b \\ s &= s_0 + \Sigma_a + \Sigma_b & s' &= s_0 + \Sigma'_a + \Sigma'_b \end{aligned}$$

APPENDIX E : DETERMINATION OF M FOR THE BIELECTRONIC OPERATOR

The only new problem is here to demonstrate the identity

$$-\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_b & \sigma \\ \sigma & s_b & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_1 & s_a & s_b \\ s_1 & m_a & m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s' & \Sigma' & s_1 \\ z & s & w \\ m' & \sigma' & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Sigma & s \\ s & z \\ \sigma & m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s' & s_a & s \\ z & w & z \\ m' & m_a & m \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Sigma & \Sigma \\ s_b & (s_a s_1) \end{pmatrix} (s, s')$$

Using again Yutsis angular diagram we easily obtain :

$$\begin{pmatrix} \Sigma & \Sigma \\ s_b & (s_a s_1) \end{pmatrix} (s, s') = (-1)^{s' - s + 2\Sigma - s_b - s_1} [s]^{\frac{1}{2}} [s']^{\frac{1}{2}} [s_1]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} s_a & s_b & s_1 \\ s & \frac{1}{2} & s + \Sigma \\ s' & \frac{1}{2} & s' + \Sigma' \end{Bmatrix}$$

It remains then only - $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & m_a & \sigma_i \\ \sigma_i & s_a & \frac{1}{2} \end{pmatrix} w_{m_a}^{s_a}$ which is the same kind of relation as in the mono-electronic case.

APPENDIX C : ABOUT NORMALIZATION OF THE STATES :

Normalization must be stated precisely as follow : In paper I we have put¹

$$\langle [s'] \Psi_Y | [s] \Psi_Y \rangle = \langle \Psi_{s,Y} | \Psi_{s,Y} \rangle \equiv \delta_{Y,Y} [s]^{\frac{1}{2}}$$

But in the occupation branching representation it is easier to normalize to unity. This is done in paper II and with the foregoing definitions of $|[s']_{N_Y}\rangle$ and $|[s]_{N_Y}\rangle$ (formulas 7 and 8).

It is then, more convenient to introduce the operator $[o]_1 \equiv W$ so that

$$\langle [s'] \Psi_Y | [o]_1 | [s] \Psi_Y \rangle \equiv \langle \Psi_{s,Y} | \Psi_{s,Y} \rangle \equiv \delta_{YY} [s]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{while } \langle [s'] \Psi_Y | [s] \Psi_Y \rangle \equiv \langle \Psi_{s,Y} | W^{-1} | \Psi_{s,Y} \rangle = \delta_{YY} [s]$$

The $[s]_{\Psi_Y}$ are given by formula (25) of paper I¹ with the normalization constant $C_Y = (n!/d_Y(n))^{\frac{1}{2}} [s]^{\frac{1}{2}}$ (formula (38)¹). Then,

$$| [s']_{\Psi_Y} \rangle \equiv [s']^{\frac{1}{2}} | [s']_{N_Y} \rangle \text{ and } | [s]_{\Psi_Y} \rangle \equiv [s]^{\frac{1}{2}} | [s]_{N_Y} \rangle \quad \text{so that}$$

$$\langle [s']_{N_Y} | [s]_{N_Y} \rangle = \delta_{YY}$$

The exact determination of N_c remains, in a general excited state which possesses doubly occupied orbitals. The normalization constant N_c is shown to be

$$N_c = \prod_c \left(\frac{2S_c + 1}{2S_c + 2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

using the fact that the standard ordered $B^{\xi-\frac{1}{2}\dagger} B^{\xi\frac{1}{2}\dagger}$ and $B^{\xi\frac{1}{2}} B^{\xi-\frac{1}{2}}$ satisfy :

$$B^{\xi-\frac{1}{2}\dagger} B^{\xi\frac{1}{2}\dagger} \equiv \frac{[S_{op} + \frac{1}{2}]^{\frac{1}{2}}}{[S_{op}]^{\frac{1}{2}}} (\xi^2)^{0\dagger}$$

$$B^{\xi\frac{1}{2}} B^{\xi-\frac{1}{2}} \equiv \frac{[S_{op} + \frac{1}{2}]^{\frac{1}{2}}}{[S_{op}]^{\frac{1}{2}}} (\xi^2)^0$$

$(\xi^2)^{0\dagger}$ and $(\xi^2)^0$ being respectively the creation and the annihilation operator of a singlet pair on the orbital ξ as it seen in paper II² formula 28

The demonstration uses the fact that

$$\sqrt{\frac{S_{op}+1}{[S_{op}]}} w_{S_{\sigma}}^{-\frac{1}{2}\dagger} w_{S_{\sigma}}^{\frac{1}{2}\dagger} - \sqrt{\frac{S_{op}}{[S_{op}]}} w_{S_{\sigma}}^{\frac{1}{2}\dagger} w_{S_{\sigma}}^{-\frac{1}{2}\dagger} \equiv \frac{\epsilon_{\sigma\uparrow\sigma}}{\sqrt{2}}$$

is antisymmetrical while

$$\sqrt{\frac{S_{op}}{[S_{op}]}} w_{S_{\sigma}}^{-\frac{1}{2}\dagger} w_{S_{\sigma}}^{\frac{1}{2}\dagger} + \sqrt{\frac{S_{op}+1}{[S_{op}]}} w_{S_{\sigma}}^{\frac{1}{2}\dagger} w_{S_{\sigma}}^{-\frac{1}{2}\dagger}$$

is symmetrical and gives the relation

$$\sqrt{\frac{S_{op}}{[S_{op}]}} B^{\xi-\frac{1}{2}\dagger} B^{\xi\frac{1}{2}\dagger} + \sqrt{\frac{S_{op}+1}{[S_{op}]}} B^{\xi\frac{1}{2}\dagger} B^{\xi-\frac{1}{2}\dagger} \equiv 0$$

1. K.A. BRUECKNER, Phys. Rev. 97, 1353, (1955); 100, 36, (1955) ;
The Many-body Problem (Wiley, New-York, 1959). J. GOLDSTONE, Proc.
Roy. Soc. (London) A 239, 267, (1957). N.M. HUGENHOLTZ, Physica 23,
481, (1957).
2. K.A. BRUECKNER and J.L. GAMMEL. Phys. Rev. 109, 1023, (1958) ;
K.A. BRUECKNER and K.S. MASTERSON Jr., ibid. 128, 2267, (1962).
3. H.P. KELLY, Phys. Rev. 131, 684, (1963 ; 136, B 896, (1964).
J. ČIŽEK, J. Chem. Phys. 45, 11, 4256, (1966). V.V. TOLMACHEV,
The Field Form of the Perturbation Theory Applied to Many-Electron
Problems of Atoms and Molecules, Rotaprint, University of Tartu,
1963 (in Russian) (unpublished). P.G.H. SANDARS, in Colloques Inter-
nationaux du C.N.R.S., Paris, 1966 (unpublished). J.R. MALRIEU, J.
Chem. Phys. 47, 4555, (1967).
4. T. KATO, Prog. Théor. Phys. 4, 154, (1949).
5. C. BLOCH, Nuclear Physics, 6, 329, (1958).
6. C. BLOCH and J. HOROWITZ, Nucl. Phys. 8, 91, (1958).
7. B.H. BRANDOW, Many Body Description of Nuclear Structure and Reaction,
edited by C. Bloch (Academic, New York, 1966); Rev. Mod. Phys., 39,
771, (1967).
8. P.G.H. SANDARS, Advances in Chemical Physics, Vol. XIV, edited by
R. LEFEBVRE and C. MOSER (Interscience, New-York,) (1969). A linked
diagram treatment of configuration interaction in open shell Atoms.
9. V.V. TOLMACHEV, The field theoretic form of the perturbation theory
for many electron Atoms. Advances in Chemical Physics, Vol XIV,
edited by R. LEFEBVRE and C. MOSER (Interscience, New-York,) 1969.

10. J.F. GOUYET, Phys. Rev. A 2, 139, (1970)

11. J.F. GOUYET, Phys. Rev. A 2, 1286, (1970)

12. The notation $S_{\sigma}^{\Sigma+}$ includes spin creation and annihilation operators :
We have the following connections with SCHWINGER (Ref. 13) and
BARGMANN (Ref. 14) operators :

$$S_{\sigma}^{\frac{1}{2}+} = a_{\sigma}^{\dagger} = z_{\sigma}^{\sigma} ; \quad S_{\sigma}^{-\frac{1}{2}+} = \tilde{a}_{\sigma} = (-1)^{\frac{1}{2}-\sigma} a_{-\sigma} = (-1)^{\frac{1}{2}-\sigma} \frac{\partial}{\partial z_{-\sigma}}$$

13. J. SCHWINGER, in Quantum Theory of Angular Momentum, edited by
L.C. BIEDENHARN and H. VAN DAM (Academic, New-York, 1965) p. 229.

14. V. BARGMANN, Rev. Mod. Phys. 34, 829, (1962).

15. K. ALDER, A. BOHR, T. HUNS, B. MOTTELSON and A. WINTHER, Rev. Mod. Phys
28, 432, (1956).

16. A.P. YUTSIS, I.B. LEVINSON, and W. VANAGAS, Mathematical Apparatus of
the theory of Angular Momentum (Israel Program for Scientific Transla-
tions Ltd, 1962).

D. CONCLUSION

Ce travail est une contribution à l'étude des états excités des systèmes polyélectroniques.

On a utilisé tout d'abord une méthode de construction des états de symétrie adaptée, dite technique des opérateurs dans un espace dual, qui lie en fait trois formalismes : d'une part la seconde quantification et les opérateurs de BARGMANN et de SCHWINGER [B1, S5], les chemins de branchement et le groupe des permutations [K10, Y1], et la considération d'invariant permettant d'opérer dans un espace de référence [B8, K11, K12, ...]. Cette méthode a été ici appliquée aux états propres du spin mais peut être généralisée avec plus ou moins de facilité à d'autres symétries (Moments cinétiques, molécules diatomiques, $SU(2) \otimes SU(2)$ et les hadrons, $SU(3)$...). Les opérateurs tensoriels ayant un moment cinétique ℓ , construits dans l'algèbre enveloppante des $S_{\sigma}^{\Sigma \dagger}$ ont d'intéressantes propriétés.

Puis les développements diagrammatiques de perturbation ont été reconsidérés dans le cadre des états propres du spin. On peut donc songer à généraliser ces développements, en incluant la symétrie spatiale par exemple ; chaque groupe de symétrie est alors un cas d'espèce. L'étude a été cependant pratiquement effectuée pour les molécules diatomiques, elle sera achevée dans les détails si la nécessité s'impose car le formalisme en est naturellement plus lourd.

Dans l'immédiat nous nous proposons d'utiliser la restriction aux sous-espaces propres du spin dans la conception des programmes de perturbation, car nous pensons que de tels programme

ont leur spécificité propre qui est l'étude détaillée des niveaux un par un, une interaction de configuration classique permettant au contraire d'obtenir d'emblée une part importante du spectre, mais de manière plus approchée.

Des prolongements importants de telles méthodes concernent les traitements HARTREE-FOCK sans restriction avec projection de spin, dont ils fournissent une représentation diagrammatique (on retrouve ainsi immédiatement les équations de GODDARD [G1] et on peut aussi obtenir des équations autocohérentes plus simples mais faisant intervenir un opérateur non hermitien). La difficulté des orbitales non orthogonales peut être grandement simplifiée grâce aux bases biorthogonales [B7, M10] de sorte qu'un traitement diagrammatique complet est possible.

E. BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- B1 - BARGMANN V., Rev. Mod. Phys. 34, 829 (1962).
- B2 - BIJL D., Physica 11, 287, (1945).
- B3 - BLOCH C., "General perturbation formalism for the many body problem at non zero temperature" in lectures on the many-body problem, vol. 1, Ed. E.R. Caianiello, Academic Press, New-York (1962).
- B4 - BLOCH C., Nuclear Physics, 6, 329, (1958).
- B5 - BLOCH C. and HOROWITZ J., Nucl.Phys. 8, 91, (1958).
- B6 - BONNACOTSI R., PETROLONGO C., SCROCCO E., TOMASI J., Theoret. Chim. Acta, 15, 332, (1969).
- B7 - BRANDOW B.H., Many body description of nuclear structure and reaction, edited by C. Bloch (Academic, New-York, 1966), and Rev. Mod. Phys. 39, 771, (1967).
- B8 - BRINKMAN H.C., Z. Physik 79, 753 (1932) ; and Applications of Spinor Invariants in Atomic Physics (North-Holland, Amsterdam, 1956).
- B9 - BRUECKNER K. A., The many-body problem, New-York Wiley, (1959)
- B10 - BRUECKNER K. A., Phys. Rev. 97, 1353, (1955) ; 100, 36, (1955).

- B11 - BRUECKNER K.A. and GAMMEL J.L., Phys. Rev. 109, 1023, (1958).
- B12 - BRUECKNER K.A. and MASTERSON K.S. Jr., ibid. 128, 2267, (1962).
- C1 - CIZEK J., J. Chem. Phys. 45, 11, 4256, (1966).
- C2 - CHOI J.M., J. Math. Phys. 10, 2142, (1969).
- C3 - CONDON E.V. and SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra Cambridge University Press, (1967).
- D1 - DINER S., MALRIEU J.P., CLAVERIE P., Theoret. Chim. Acta (Berl.), 8, 390, (1967).
- D2 - DINER S., MALRIEU J.P., CLAVERIE P., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 13, 1, (1969).
- D3 - DUTTA C.M., DUTTA N.C., DAS T.P., Phys. Rev. Letters, 25, 1965, (1970).
- E1 - EPSTEIN P.S., Phys. Rev., 28, 695, (1926) et NESBET R.K. Proc. Roy. Soc. (London), A 230, 312, 922, (1955).
- F1 - FEYNMAN R.P., Phys. Rev. 76, 749, (1949) ; 80, 440, (1950).
- G1 - GODDARD W.A. III, Phys. Rev. 157, 73, (1967); 157, 81, (1967); J. Chem. Phys. 48, 5337, (1968); J. Chem. Phys. 51, 1073, (1969).
- G2 - GOLDSTONE J., Proc. Roy. Soc. (London), A 239, 267, (1957).

- G3 - GOUYET J.F., Phys. Rev. A2, 139, (1970); A2, 1286, (1970);
J. Math. Phys., Avril 1972.
- G4 - GRIMALDI F., J. Chem. Phys. 43, 559, (1965).
- H1 - HARRIS F.E., Advan. Quantum chem. 3, (1966).
- H2 - HAMERMESH M., Group Theory, Addison-Wesley Pub. Co. Inc.,
1962.
- H3 - HIRSCHFELDER J.O., Intern. J. Quantum Chem. 3, 731, (1969).
- H4 - HUEGENHOLTZ N.M. - Physica, 23, 48, (1957).
- J1 - JAUCH J.M. and ROHRLICH F., the Theory of Photons and
Electrons, Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1955).
- J2 - JUDD B.R., Second Quantization and Atomic Spectroscopy
(Johns Hopkins U.P., Baltimore, 1967) Sec. 6.1.
- K1 - KALDOR U. and F.E. HARRIS, Phys. Rev. 183, 1, (1969).
KALDOR U., Phys. Rev. A1, 1586, (1970).
KALDOR U., J. Chem. Phys. 48, 835, (1968); Phys. Rev.
176, 19, (1968).
- K2 - KATO T., Prog. Théor. Phys. 4, 154, (1949).
- K3 - KASTLER D., Introduction à l'électrodynamique quantique,
Dunod, Paris 1961.
- K4 - KAUFMANN J., J. Chem. Phys., (1970).
- K5 - KELLY H.P., Phys. Rev. 131, 684, (1963); 136, B 896, (1964).
- K6 - KELLY H.P., Phys. Rev. 144, 39, (1966).

- K7 - KELLY H.P., Phys. Rev. 173, 142, (1968) et Phys. Rev. 180, 55, (1969).
- K8 - KIRGNITZ D.A., Optika Spectr. 5, 485, (1964).
- K9 - KITTEL, Théorie quantique des Solides.
- K10 - KOTANI M., AMEMIYA A., ISHIGURO E. et KIMURA T., Tables of molecular integrals, Tokyo, Maruzen Co Ltd. 1963.
- K11 - KRAMERS H.A., Quantum mechanics, Dover Publication Inc. New-York, 1964.
- K12 - KRAMERS H.A., Proc.Roy. Soc. (London), 33, 953, (1930); 34, 956, (1931).
- K13 - KUMAR K., Perturbation theory and the nuclear Many-body Problem, North-Holland, Amsterdam, (1962).
- L1 - LEFEBVRE et MOSER C., "Correlation effects in atoms and molecules", Advances in Chem. Phys. vol. XIV, Interscience Publisher, London, 1969.
- L2 - LEFEBVRE R. and PRAT R., Chem. Phys. Letters, 1, 388, (1967).
- L3 - LOWDIN P.O., J. Math. Phys. 3, 969, (1962).
- L4 - LOWDIN P.O., Phys. Rev. 97, 1509, (1955) and also Advan. Phys. 5, 1, (1956); Rev. Mod. Phys. 34, 520, (1962); 36, 966, (1964).
- M1 - MALRIEU J.P., JORDAN F., CLAVERIE P., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 18, 86, (1970).

- M2 - MALRIEU J.R., J. Chem. Phys. 47, 4555, (1967)
- M3 - MARCH N.H., YOUNG W.H. and SAMPANTHAR S. The many-body problem in quantum mechanics, Cambridge Univ. Press, 1967.
- M4 - MASSON A., LEVY B., MALRIEU J.P. - Theoret. Chim. Acta (Berl.) 18, 193, (1970)
- M5 - MASSOT J.N., ELBAZ et LAFOUCRIERE J., Nuclear Physics 82, 189 ; 83, 449 ; 86, 625, (1966).
- M6 - MATSEN F.A., J. Phys. Chem. 68, 3282, (1964).
- M7 - MATTUCK R.D., A guide to Feynman diagrams in the many-body problem, Mc Graw-Hill, London (1967).
- M8 - MESSIAH A., Mécanique quantique, vol. 1 et 2, Dunod, Paris, 1960.
- M9 - Mc INTOSH H.V., J. Math. Phys. 1, 453, (1960).
- M10- MOSHINSKY M. and SELIGMAN T.Y, Group Theory and second quantization for non-orthogonal orbitals, submitted for publication in the Amos de Shalit Memorial Volume of Annals of Physics.
- N1 - NOZIERES P., Theory of interacting Fermi-Systems, Benjamin, New-York (1964) et Problème à N-Corps.
- P1 - PAUNEZ, J. Chem. Phys. 43, 869, (1965).
- P2 - PERCUS J.K. and ROTENBERG A., J. Math. Phys. 3, 928, (1962).
- P3 - PRATT G.W., Phys. Rev. 92, 278, (1953).
- R1 - ROTENBERG A., J. Chem. Phys., 39, 512, (1963).

- S1 - SAFRANOVA U.I., IVANOVA A.N., IVANOV L.N., TOLMACHEV V.V.
Theoret. Eksperin Khim. p 571, (1967).
- S2 - SANDARS P.G.H., dans "Correlation Effects in Atoms and
Molecules" R.Lefebvre et C. Moser Editeurs. Advances in
Chem. Phys. Vol. XIV, Interscience Publishers, Londres,
p. 365.
- S3 - SANDARS P.G.H., in colloques internationaux du E.N.R.S.,
Paris, 1966 (non publié).
- S4 - SCHWEBER S., An introduction to relativistic quantum Field
Theory (Harper and Row, New-York 1961).
- S5 - SCHWINGER J., in Quantum Theory of Angular Momentum, edite
by L.C. Biedenharn and H. Van Dam, Academic, New-York,
1965.
- S6 - SHAPIRO J., J. Math. Phys. 6, 1680, (1965).
- S7 - SERBER R., Phys. Rev. 45, 461, (1934).
- S8 - SILVERSTONE H.J., J. Chem. Phys. 54, 2325, (1971).
- S9 - SMEYERS Y.G., LEFEBVRE R., I.J.Q.C., 1, 403-419, (1967).
- T1 - TOLMACHEV VV, The field form of the Perturbation theory
applied to Many-Electron Problems of Atoms and Molecules,
Rotaprint, University of Tartu, 1963, (En russe) (non
publié).

- T2 - TOLMACHEV V.V., The field theoretic form of the perturbation theory for many electron Atoms. Advances in Chemical Physics, Vol. XIV, edited by Lefebvre R. and MOSER C. (Interscience, New-York), 1969.
- V1 - **VILLARS** F., Proceeding of the international school of Physics "Eurico Fermi" course 23 (Varennna 1961).
- W1 - WANNIER G.H., Elements of solid state theory, Cambridge University Press, (1959).
- W2 - WOLFE H.C., Phys. Rev. 41, 443, (1932).
- Y1 - YAMANOUCI T., Proc. Math. Soc. Japan, 19, (1937), p 436.
- Y2 - YAMANOUCI S., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 18, 623, (1936).

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES SCIENCES
THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES

NOM : GUYET
Prénoms : JEAN FRANCOIS
né le 3 Août 1939 à SAINTES Charente-Maritime Dép^t :

1ère THESE : Etats propres de S^2 , méthodes diagrammatiques et traitement
par perturbation des systèmes polyélectroniques.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le 15 Décembre 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A. HERPIN

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. Herpin", written over the printed name.

